



Universidade Federal de Santa Catarina
Centro de Ciências Físicas e Matemáticas
Programa de Pós-Graduação em Química

SÍNTESE DE MATERIAIS FUNCIONAIS CONTENDO O HETEROCICLO 2,1,3-BENZOTIADIAZOL

Patricia Akemi Tuzimoto

Dissertação de Mestrado
apresentada ao Programa de Pós-
graduação em Química da
Universidade Federal de Santa
Catarina, como requisito parcial para
obtenção do título de Mestre em
Química.

Área de Concentração: Química
Orgânica.

Orientador: Prof. Dr. Hugo Gallardo

Florianópolis / SC
2010

Patricia Akemi Tuzimoto

**SÍNTESE DE MATERIAIS FUNCIONAIS CONTENDO O
HETEROCICLO 2,1,3-BENZOTIADIAZOL**

Esta Dissertação foi julgada e aprovada para a obtenção do
título de **Mestre em Química** no **Programa de Pós-
Graduação em Química** da Universidade Federal de Santa
Catarina.

Florianópolis, 19 de Fevereiro de 2010.

Prof. Dr. Ademir Neves

Universidade Federal de Santa Catarina

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Hugo Gallardo

Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Antônio Luiz Braga

Universidade Federal de Santa Catarina

Profa. Dra. Inês M^a C. Brighente

Universidade Federal de Santa Catarina

Profa. Dra. Iêda M^a Begnini

Universidade de Blumenau

À minha família, em
especial à minha mãe e
meu tio Rubens, e aos
meus amigos.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Hugo, por todos os seus ensinamentos, amizade, apoio, confiança e orientação durante todos estes anos.

Aos meus amigos do laboratório: Gilmar, Deise, Rodrigo, Molin, André, Eduard, Tiago, Bryk, Behramand, Edivandro, Marli, Neto, Danilo, Samuel, Ju, Estela e Anna por toda a ajuda, amizade e companheirismo, fazendo com que o ambiente de trabalho fosse uma alegria constante. Em especial ao Gilmar Conte, meu “papis” que me ensinou e ainda ensina muita coisa e, que é um amigo muito querido e uma pessoa maravilhosa. Sem ele, sua paciência, amizade e ensinamentos este trabalho não teria sido concluído.

Aos meus amigos do laboratório 304, por toda a ajuda e amizade, em especial ao Juliano e o Tiago que muito ajudaram com as análises de RMN.

A minha família, que sempre me deu todo o carinho e suporte para chegar até aqui. Em especial a minha mãe, que sempre se dedicou de corpo e alma para que seus filhos alcançassem seus objetivos.

Ao Marcel Piovezan, que conheci há quase sete anos atrás, uma pessoa inteligente, sincera, dedicada, lutadora, de caráter incomparável e qualidades infinitas. Que sempre esteve disposto a me ajudar e sempre trouxe palavras amigas quando precisei. A quem tenho orgulho de ser amiga. Tem um coração gigante, muito maior que ele, e faz com que a cada dia a minha vida seja muito mais feliz.

A Rafaella Trilha, que também conheci há quase sete anos atrás. Uma pessoa emotiva, sincera, inteligente, verdadeira, batalhadora, entre tantos outros milhares de qualidades, que me ensinou muito e, sempre me ajuda. Obrigada por fazer cada dia melhor e mais feliz. A quem tenho uma admiração e carinho enormes e orgulho de chamá-la de amiga.

Ao Hugo Braga, um amigo maravilhoso e incomparável, preocupado, dedicado, inteligente, sincero, que me mostrou que realmente amizade não tem distância. Que mesmo longe

está sempre presente e sempre disposto a ajudar. A quem tenho admiração, respeito e orgulho de ser amiga.

Aos meus amigos de Joinville, Denise, Elizabeth, Gabriel e William, por toda a sua amizade, carinho e dedicação, mesmo que a distância.

Aos demais amigos que sempre me acompanharam nesta longa jornada.

A senhora Marly Soldi, pelas análises de DSC realizadas.

Aos Professores Faruk Nome, Ivan Bechtold e Edson Minatti e, seus respectivos alunos pelo livre acesso em seus laboratórios e aos equipamentos para a realização das análises.

A UFSC, os professores do Departamento de Química e ao Programa de Pós-Graduação em Química. Ao Jadir e a Graça da secretaria da Pós-graduação.

Ao CNPq e ao INCT/Cat pelo suporte financeiro.

A percepção do desconhecido é a mais fascinante das experiências. O homem que não tem os olhos abertos para o misterioso passará pela vida sem ver nada.
(Albert Einstein)

O valor das coisas não está no tempo que elas duram, mas na intensidade com que acontecem. Por isso existem momentos inesquecíveis, coisas inexplicáveis e pessoas incomparáveis.
(Fernando Sabino)

RESUMO

O heterociclo 2,1,3-benzotiadiazol é conhecido por suas características inerentes, tais como formar estruturas cristalinas bem ordenadas, ser um grupo aceptor de elétrons e seus derivados são normalmente bons fluoróforos. Desta forma, neste trabalho é explorada a capacidade do heterociclo 2,1,3-benzotiadiazol de formar novos materiais funcionais. As moléculas-alvo foram planejadas de forma a apresentarem propriedades líquido-cristalinas e luminescentes.

Foram sintetizados quatro novos compostos derivados do heterociclo escolhido, sendo que todas contêm o heterociclo 2,1,3-benzotiadiazol como unidade central, ligados a anéis aromáticos substituídos com cadeias alquílicas através de ligações triplas entre carbonos ($C_{sp}-C_{sp}$), sendo 2 moléculas simétricas (com o mesmo número de cadeias substituintes nos anéis aromáticos) e duas moléculas não-simétricas (com diferentes número de cadeias substituintes nos anéis aromáticos). Os compostos sintetizados foram caracterizados através de ponto de fusão e técnicas como Infravermelho (IV) e Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN 1H). As propriedades térmicas dos compostos finais obtidos foram analisadas por Microscopia Óptica de Luz Polarizada (MOLP) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC). Foram observadas as mesofases Esmética C (SmC), Nemática (N) e Colunar Hexagonal (Col_h), características de cristais líquidos dos tipos calamíticos e hemifasmídicos. As propriedades fotofísicas dos compostos foram analisadas através de seus espectros de absorção e emissão em soluções de clorofórmio, apresentando as emissões em comprimento de onda entre 531 – 547 nm.

ABSTRACT

The heterocycle 2,1,3-benzothiadiazole is known for its inherent characteristics, such as forming well-ordered crystalline structures, being an electron acceptor group and its derivatives are usually good fluorophores. In this way, this work explored the ability of heterocycle 2,1,3-benzothiadiazole to rise functional materials. The target molecules were planned to be liquid crystals and luminescent.

Four new compounds derivated from 2,1,3-benzothiadiazole were synthesized, containing this heterocycle as central core coupled with aromatic rings substituted with aliphatic chains through triples bonds between carbon atoms ($C_{sp}-C_{sp}$), two of them are symmetrical molecules (with the same number of chain substituents in aromatic rings) and two are non-symmetrical molecules (with different number of chain substituents in aromatic rings). The compounds were characterized by melting point, Infrared (IR) and Nuclear Magnetic Resonance of Hydrogen (NMR 1H) techniques. The thermal properties of final compounds were analyzed by Polarized Optical Microscopy and Differential Scanning Calorimetry. Mesophases Smectic C (SmC), Nematic (N) and Hexagonal Columnar (Col_h) were observed, all from calamitic and hemiphasmic liquid crystals. The photophysical properties of the final compounds were analyzed by absorption and emission spectra in solution of chloroform, presenting visible emission with $\lambda_{em.m\acute{a}x}$ from 531 – 547 nm.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Benzoato de Colesterila	21
Figura 2 - Representação de moléculas anfifílicas e seus possíveis arranjos estruturais. a) Exemplos de moléculas anfifílicas; b) Ilustração das partes hidrofóbica (cauda) e hidrofílica (cabeça) das moléculas; c) Secção de micela; d) Micela representada em forma cilíndrica, auto-organizada; e) Representação da fase hexagonal de um cristal líquido liotrópico ⁽¹⁶⁾	22
Figura 3 - Ilustração dos tipos de cristais líquidos termotrópicos. a) calamítico; b) discótico	23
Figura 4 - a) Representação da anisometria molecular em CLT calamítico, onde o eixo $x \gg y, z$. b) Estrutura básica de um CLT calamítico, onde X = grupos terminais; A e B = centros rígidos; Y = grupos conectores; Z = grupos doadores ou retiradores de elétrons.....	24
Figura 5 - Representação esquemática das transições de fase entre os estados: sólido cristalino, cristal líquido e líquido isotrópico para um material calamítico em função da temperatura.....	24
Figura 6 - Representação da organização estrutural de mesofases esmélicas. a) Mesofase Esmética A (SmA); b) Mesofase Esmética C (SmC).....	26
Figura 7 - Representação estrutural da mesofase nemática.....	26
Figura 8 - Representação esquemática da formação de mesofases colunares a partir de moléculas discóticas.....	27
Figura 9 - Moléculas de CLT não-convencionais. a) CLT em orma de bastão de Hockey; b) CLT em forma de Banana; c) CLT Formado por Ligações de Hidrogênio; d) Metalomesógenos; e) CLT em forma de V; f) CLT Dimérico.....	28
Figura 10 – Exemplos de algumas estruturas que representam compostos luminescentes. a) Antraceno ⁽³⁰⁾ ; b)	

Fluoresceína ⁽³¹⁾ ; c) Eu(TTA) ₃ TDPHEN ⁽³²⁾ ; d) Sulfato de Quinina.....	30
Figura 11- Representação esquemática do estado fundamental, estado singleto excitado e estado tripleto excitado.....	32
Figura 12 - Diagrama de Perrin-Jablonski.....	33
Figura 13 - Ciclo catalítico proposto para o Acoplamento de Sonogashira-Tohda-Hagihara.....	36
Figura 14 - Moléculas-alvo planejadas.....	39
Figura 15 - Espectro de RMN ¹ H para o composto 2 em clorofórmio deuterado (400 MHz).....	41
Figura 16 - Espectro de RMN ¹ H para o composto 3 em clorofórmio deuterado (400 MHz).....	43
Figura 17 - Espectro de RMN ¹ H do alcino 13 em clorofórmio deuterado (400 MHz).....	46
Figura 18 - Espectro de RMN ¹ H do composto 18	48
Figura 19 - Espectro de RMN ¹ H do alcino 26 em clorofórmio deuterado (400 MHz).....	50
Figura 20 - Espectro de RMN ¹ H para o composto 28 em clorofórmio deuterado (400 MHz).....	53
Figura 21 - Espectro de RMN ¹ H do composto final 29 em clorofórmio deuterado (400 MHz).....	54
Figura 22 - Espectro de RMN ¹ H para o composto final 30	56
Figura 23 - Espectro de RMN ¹ H do composto final 32 em clorofórmio deuterado (400 MHz).....	57
Figura 24 - Espectro de RMN ¹ H do composto final 33 em clorofórmio deuterado (400 MHz).....	58
Figura 25 - Microfotografias dos compostos. a) textura focal cônica leque quebrado da mesofase SmC do composto 29 (33 x) T = 101 °C (resfriamento). b) textura Schlieren fourfold da mesofase N do composto 29 (33 x) T = 115,8 °C (resfriamento). c) textura colunar hexagonal, proveniente de cristais líquidos termotrópicos hemifasmídicos policatenar do composto 33 (33 x) T = 87,1 °C (resfriamento).....	61

Figura 26 – Uma das possíveis formas de sobreposição das moléculas do composto 33 a fim de formarem mesofases do tipo colunares.....	62
Figura 27 - 4,7-bis(feniletinil)-2,1,3-benzotiadiazol.....	63
Figura 28 - Espectro de absorção UV-vis dos compostos finais 29 e 33 , em clorofórmio, com concentração igual a $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	63
Figura 29 - Espectro de emissão dos compostos sintetizados em solução de clorofórmio através de excitação em 430 nm.....	64

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1 - Reação genérica de Acoplamento de Sonogashira. R^1 = aril, hetaril ou vinil; R^2 = aril, hetaril, alquenil, alquil, SiR_3 . $X = I, Br, Cl, OTf$34

Esquema 2 - Síntese do derivado do 2,1,3-benzotiadiazol...40

Esquema 3 - Mecanismo proposto de formação do heterociclo 2,1,3-benzotiadiazol.....41

Esquema 4 - Mecanismo proposto para a formação do intermediário **3**.....42

Esquema 5 - Síntese do alcino 1-dodeciloxi-4-etinilbenzeno **13**, derivado do 4- bromofenol. **Reagentes:** **i)** $C_{12}H_{25}Br$, K_2CO_3 , Butanona; **ii)** 2-metil-3-butin-2-ol, $PdCl_2(PPh_3)_2$, CuI , PPh_3 , THF/ Et_3N ; **iii)** $NaOH$, tolueno.....44

Esquema 6 - Mecanismo proposto para desproteção do alquinol aromático **12**.....45

Esquema 7 - Síntese do alcino 1,2-*bis*-(dodeciloxi)-4-etinilbenzeno **18**, derivado do Catecol. Reagentes: **i)** $C_{12}H_{25}Br$, K_2CO_3 , KI , Butanona; **ii)** NBS , sílica-gel, diclorometano; **iii)** 2-metil-3-butin-2-ol, $PdCl_2(PPh_3)_2$, CuI , PPh_3 , THF/ Et_3N ; **iv)** $NaOH$, Tolueno.....47

Esquema 8 - Síntese do alcino **26**. **i)** $C_{12}H_{25}Br$, K_2CO_3 , DMF ; **ii)** $NaNO_2$, HNO_3 , CH_2Cl_2 ; **iii)** H_2 , Pd/C 10%, THF; **iv)** HF , CH_2Cl_2 , THF, $NaNO_2$, Éter etílico; **v)** I_2 , 18-coroa-6, CH_3COONa , $CHCl_3$; **vi)** 2-metil-3-butin-2-ol, $PdCl_2(PPh_3)_2$, PPh_3 , CuI , Et_3N ; **vii)** $NaOH$, Tolueno.....49

Esquema 9 - Síntese dos intermediários chave **27** e **28**. **i)** alcino **13**, $PdCl_2(PPh_3)_2$, PPh_3 , CuI , Et_3N ; **ii)** alcino **26**, $PdCl_2(PPh_3)_2$, PPh_3 , CuI , Et_3N51

Esquema 10 - Síntese dos Compostos Finais Simétricos. i) Alcino 13, $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, PPh_3 , CuI , Et_3N ; ii) Alcino 18, $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, PPh_3 , CuI , Et_3N ; iii) $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, PPh_3 , CuI , Et_3N53

Esquema 11 - Síntese dos compostos finais assimétricos. i) alcino 18, $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, PPh_3 , CuI , Et_3N ; ii) alcino 26, $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, PPh_3 , CuI , Et_3N56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Fenômenos de luminescência observados e suas respectivas fontes de excitação.....31

Tabela 2 - Tabela referente às análises de MOLP e DSC para os compostos **29** e **33**.....60

Tabela 3 - Tabela referente aos dados espectroscópicos obtidos através das análises de absorção e emissão dos compostos finais. ^a Concentração de $1,0 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ em clorofórmio. ^b Rendimento quântico de fluorescência relativo ao padrão 4,7-bis(feniletinil)-2,1,3-benzotiadiazol.....65

LISTA DE ABREVIATURAS

OLEDs – Organic Light Emitting Diodes
CLs – Cristais Líquidos
CLLs – Cristais Líquidos Liotrópicos
CMC – Concentração Crítica Micelar
CLT – Cristais Líquidos Termotrópicos
SmA – Esmética A
SmC – Esmética C
N – Nemática
Col_r – Colunar retangular
Col_h – Colunar hexagonal
LCD – Liquid Crystal Display
DNA – Ácido desoxirribonucleico
TTA – Tenoiltrifluoracetona
TDPHEN - Tiadiazolofenantrolina
HOMO – Orbital molecular ocupado de mais alta energia
LUMO - Orbital molecular não ocupado de mais baixa energia
OTf - Triflato
MOLP – Microscopia Óptica de Luz Plano Polarizada
DSC – Differential Scanning Calorimetry (Calorimetria Diferencial de Varredura)
UV-vis – Ultravioleta visível
RMN ¹H – Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
IV – Infravermelho
THF - Tetrahydrofurano
DMF - Dimetilformamida
NBS – *N*-bromosuccinimida
PPh₃ – Trifenilfosfina
Cr – Cristal
I – Isotrópico
T – Temperatura
TMS - Tetrametilsilano

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	18
1.1 MATERIAIS FUNCIONAIS.....	19
1.2 CRISTAIS LÍQUIDOS.....	20
1.3 TIPOS DE CRISTAIS LÍQUIDOS.....	21
1.4 CRISTAIS LÍQUIDOS TERMOTRÓPICOS CALAMÍTICOS.....	23
CLASSIFICAÇÃO DAS MESOFASES DE CLTs CALAMÍTICOS.....	25
1.5 CRISTAIS LÍQUIDOS TERMOTRÓPICOS DISCÓTICOS.....	27
1.6 CRISTAIS LÍQUIDOS TERMOTRÓPICOS NÃO- CONVENCIONAIS.....	27
1.7 APLICAÇÕES PARA OS CRISTAIS LÍQUIDOS.....	29
1.8 LUMINESCÊNCIA.....	29
1.9 ACOPLAMENTO DE SONOGASHIRA-TOHDA- HAGIHARA.....	34
2 OBJETIVOS.....	37
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	37
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	39
3.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO.....	40
3.1.1 SÍNTESE DA UNIDADE CENTRAL.....	40
3.1.2 SÍNTESE DOS ALCINOS DERIVADOS DO 4- BROMOFENOL, CATECOL E PIROGALOL.....	44

3.1.3 SÍNTESE DOS BROMETOS MONOSUBSTITUÍDOS DERIVADOS DA UNIDADE CENTRAL.....	51
3.1.4 SÍNTESE DOS COMPOSTOS FINAIS.....	53
3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS.....	59
3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS.....	62
4 CONCLUSÃO.....	67
5 SEÇÃO EXPERIMENTAL.....	68
5.1 SÍNTESES.....	68
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	84

1 INTRODUÇÃO

Compostos com propriedades luminescentes têm sido amplamente estudados. Dentre as mais conhecidas aplicações pode-se citar o seu uso na construção de OLEDs, lasers, fotocondutores e displays. Derivados do 2,1,3-benzotidiazol 4,7-dissubstituídos são eficientes fluoróforos que são capazes de formar estruturas cristalinas bem ordenadas. Devido às propriedades químicas e físicas de algumas moléculas orgânicas, em especial os cristais líquidos luminescentes, é investigada a síntese de compostos que apresentem propriedades líquido-cristalinas e luminescentes e que sejam derivados do heterociclo 2,1,3-benzotiadiazol ⁽¹⁾.

1.1 SÍNTESE ORGÂNICA

O termo síntese orgânica significa literalmente que seu objetivo principal é a construção de novas moléculas orgânicas. Para quê? A partir de quê? Como? Estas são algumas questões que enfrentam tanto os iniciantes quanto os profissionais experientes nesta área ⁽²⁾.

A síntese orgânica é essencial para o desenvolvimento de diversas áreas e é um dos núcleos dentre as disciplinas em química. Durante a segunda metade do século XX, estratégias sintéticas e técnicas avançaram rapidamente, e isto resultou na descoberta e caracterização de milhões de moléculas orgânicas de todos os tamanhos. Entretanto, o número de compostos orgânicos conhecidos ainda está confinado em comparação a diversidade que é oferecida por estruturas baseadas no elemento carbono ⁽³⁾.

A formação de moléculas complexas a partir de precursores simples frequentemente envolve um protocolo “passo-a-passo” e, para isso, todo o processo envolvido é dividido em etapas separadas, cada uma focada na criação de uma ligação em particular presente na molécula final, e/ou normalmente, em um intermediário que será empregado numa etapa posterior da sequência total ⁽²⁾.

Usualmente, o caminho para uma síntese mais complexa inclui uma série de diferentes etapas sintéticas e, a realização de cada etapa pode representar um problema químico independente. Entretanto, em muitos casos, mais de uma rota sintética pode ser empregada para a preparação da molécula-alvo e cada caminho alternativo pode incluir sequências reacionais e precursores diferentes. Em adição, o químico sintético deve optar pela rota sintética mais geral e com menores problemas envolvidos a fim de aperfeiçoar a síntese completa⁽²⁾.

Entretanto, a síntese orgânica traz consigo um objetivo maior: planejar e construir novas moléculas visando sua aplicabilidade, como em produtos naturais e fármacos⁽⁴⁾, OLEDs⁽⁵⁾, polímeros⁽⁶⁾ entre outras. Devido as suas aplicações tecnológicas, a síntese de materiais orgânicos funcionais tem atraído um grande interesse⁽⁷⁾.

1.1 MATERIAIS FUNCIONAIS

A ciência dos materiais é definida amplamente como caracterização, estudo e controle da estrutura da matéria a nível macroscópico e a relação de sua estrutura com suas respectivas propriedades (mecânicas, magnéticas, elétricas, etc.)⁽⁷⁾.

Uma grande distinção tem surgido progressivamente na ciência e engenharia de materiais entre os *materiais estruturados* e os *materiais funcionais*. Materiais estruturados são utilizados pela sua capacidade de suporte de carga enquanto que os materiais funcionais são utilizados pela sua natureza de responder a estímulos elétricos, magnéticos, ópticos ou químicos. É difícil qualificar apuradamente um material funcionalizado de um estruturado⁽⁷⁾.

Pesquisas intensivas têm focado o desenvolvimento de materiais moles (*soft materials*) funcionais através de auto-organização molecular. Exemplos de descobertas de organizações hierárquicas incluem micelas, lipossomas, microcápsulas, dendrímeros, partículas coloidais, géis e materiais líquido-cristalinos⁽⁸⁾.

Materiais moles, como polímeros, biopolímeros, cristais líquidos, géis, dentre outros, apresentam propriedades físicas que podem diferir muito dos materiais convencionais,

apresentando um comportamento totalmente diferenciado. Por exemplo, cristais líquidos podem se apresentar com propriedades tanto quanto sólidos como líquidos, dependendo de como o material será utilizado ⁽⁹⁾.

Comumente, costuma-se pensar nos “materiais” como sendo apenas as substâncias sólidas. Entretanto, umas das mais importantes famílias de materiais funcionais na área de consumo eletrônico são os *cristais líquidos* ⁽⁷⁾.

1.2 CRISTAIS LÍQUIDOS

Cristais líquidos (CLs) são materiais singulares, que possuem tanto ordem quanto mobilidade. São aceitos como o quarto estado da matéria, formando um estado intermediário entre o sólido cristalino e o líquido isotrópico. Por este motivo, refere-se a eles como **fases intermediárias**, onde neste estado podemos observar as **mesofases**, que refletem os diferentes níveis organizacionais das moléculas (o termo *meso* tem origem do grego e significa “entre” – no caso, entre as fases cristal e líquido) ⁽¹⁰⁾. Este é um verdadeiro estado termodinamicamente estável da matéria. ⁽¹¹⁾.

Como regra, uma substância neste estado é fortemente anisotrópica (característica de exibir diferentes valores de uma propriedade física ao longo de diferentes direções cristalográficas) em algumas de suas propriedades e ainda exibe certo grau de fluidez, que em alguns casos pode ser comparada a fluidez de um líquido ordinário ⁽¹²⁾.

Muitos compostos orgânicos são conhecidos por apresentarem o comportamento líquido-cristalino (estes compostos também são chamados de **mesógenos**). Um requerimento para o mesomorfismo é que a molécula seja altamente anisométrica em sua forma, como um bastão ou um disco por exemplo. Dependendo da estrutura molecular detalhada, o sistema pode passar por uma ou mais mesofases antes de se transformar em um líquido isotrópico ⁽¹²⁾.

A descoberta dos cristais líquidos se deve ao botânico austríaco Friederich Reinitzer, que em 1888 observou “dois pontos de fusão” para o benzoato de colesterila, que era extraído de plantas (figura 1). Este comportamento era reprodutível com o

aumento e a diminuição da temperatura. Ele compartilhou suas observações com o físico alemão Otto Lehmann: “*Em 145,5 °C ocorre a fusão, transformando-se em líquido turvo, porém completamente fluido em 178,5 °C*”. Otto Lehmann era um especialista em microscopia com luz polarizada e, analisou e estudou a amostra enviada por Reinitzer, concluindo um ano depois se tratarem de **cristais líquidos**⁽¹⁰⁾.

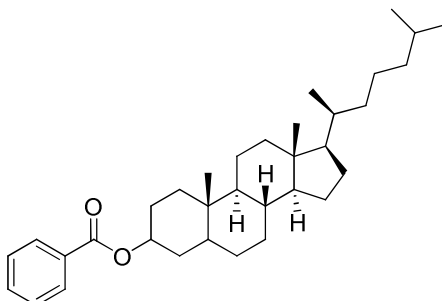


Figura 1 - Benzoato de Colesterila.

Em um cristal líquido, as propriedades líquido-cristalinas surgem das interações de longo alcance entre os seus constituintes e são as responsáveis pelo grau de ordem do sistema⁽¹³⁾. Dessa forma, as mesofases líquido-cristalinas são caracterizadas pelos graus de liberdade que as moléculas apresentam. As mesofases são formadas através de vários mecanismos, dos quais podemos destacar interações repulsivas e atrativas entre as moléculas de forma anisométrica, ligações de hidrogênio, microsegregação, etc.⁽¹⁴⁾. Nesse sentido, as transições de fase ocorrem pela quebra na ordem posicional e/ou orientacional das moléculas, aumentando (aquecimento) ou diminuindo (resfriamento) os seus graus de liberdade.

1.3 TIPOS DE CRISTAIS LÍQUIDOS

Existem vários tipos de cristais líquidos, mas estes podem ser classificados de forma mais ampla em duas classes: os cristais líquidos **liotrópicos** e os **termotrópicos**⁽¹⁵⁾. Esta

classificação divide-os considerando a unidade geradora do mesomorfismo.

Os cristais líquidos liotrópicos (CLLs) apresentam como unidade geradora de mesomorfismo as micelas. As micelas são formadas por moléculas anfifílicas (figura 2 a-b) que acima de uma determinada concentração, chamada concentração micelar crítica (CMC), formam aglomerados de moléculas que podem assumir formas e dimensões diferentes (figura 2c-e) ⁽¹⁶⁾. São formados por sistemas de dois ou mais constituintes, sendo que suas propriedades dependem da concentração, do solvente utilizado e da temperatura da solução.

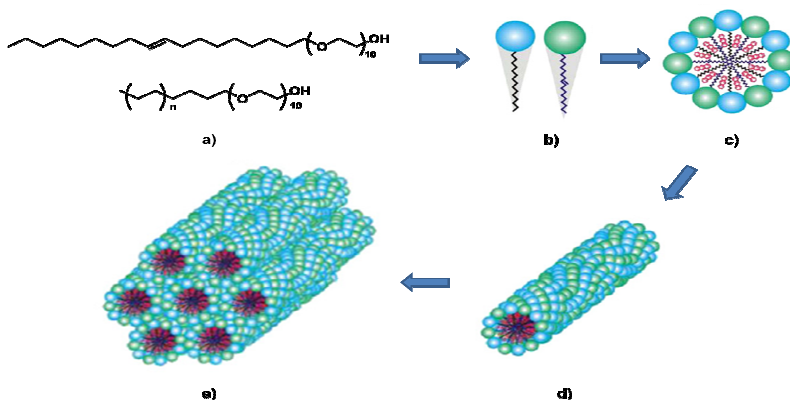


Figura 2 - Representação de moléculas anfifílicas e seus possíveis arranjos estruturais. a) Exemplos de moléculas anfifílicas; b) Ilustração das partes hidrofóbica (cauda) e hidrofílica (cabeça) das moléculas; c) Seção de micela; d) Micela representada em forma cilíndrica, auto-organizada; e) Representação da fase hexagonal de um cristal líquido liotrópico ⁽¹⁷⁾.

Os cristais líquidos termotrópicos (CLTs) apresentam suas propriedades mesomórficas em função da temperatura. À medida que ocorre um aumento da temperatura, o sólido funde para o estado líquido-cristalino, apresentando suas mesofases características e, posteriormente, funde para o líquido isotrópico.

A fase mesomórfica aparece como um fluido mais ou menos viscoso que pode ser identificado visualmente pela característica turbidez ou pelo auxílio de um microscópio de luz polarizada (MOLP) pela sua birrefringência óptica. A

temperaturas mais elevadas, transições para outras mesofases podem ocorrer em alguns casos, enquanto outros compostos apresentam apenas uma mesofase. Em ambos os casos, em outra temperatura mais alta, a turbidez desaparece dando lugar a uma aparência clara como a de um líquido qualquer. Esta transição de fase é reversível, podendo ser observada também no resfriamento ⁽¹⁵⁾.

Os cristais líquidos termotrópicos podem ser ainda subdivididos em calamíticos (formados por moléculas com a forma de bastão) e discóticos (formados por moléculas com a forma de disco) ⁽¹²⁾, conforme ilustrado na figura 3.

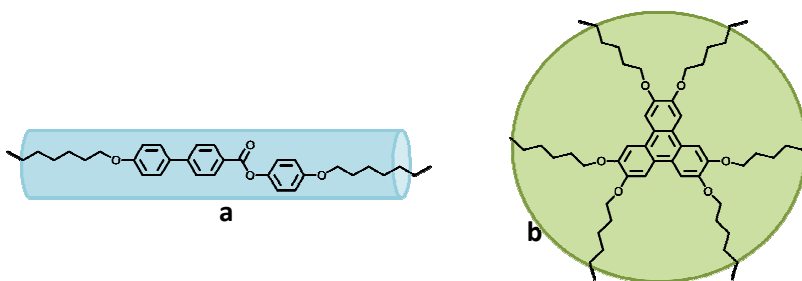


Figura 3 - Ilustração dos tipos de cristais líquidos termotrópicos. a) calamítico; b) discótico.

1.4 CRISTAIS LÍQUIDOS TERMOTRÓPICOS CALAMÍTICOS

A maior parte dos compostos cristais líquidos conhecidos são formados por moléculas calamíticas ⁽¹²⁾. Os CLTs calamíticos são constituídos por moléculas alongadas, ou seja, possuem ao menos um dos eixos maior que os outros (anisometria geométrica) conforme ilustrado na Figura 4a. Além desta propriedade, as moléculas devem apresentar centros rígidos e polarizáveis (**A**) (normalmente formados por anéis aromáticos), a fim de proporcionarem um bom empacotamento das camadas, grupos conectores (**Y**) e/ou grupos doadores ou retiradores de elétrons (**Z**) (do tipo $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}=\text{N}-$, $-\text{CH}_2\text{O}-$, $-\text{COO}-$, $-\text{Br}$, $-\text{CN}$, $-\text{NO}_2$, etc.) a fim de alterar o momento de dipolo das moléculas e, grupos terminais (**X**) (do tipo *n*-alquil ou *n*-alcóxi), que combinados com o centro rígido, aumentam a anisometria

molecular favorecendo a formação da fase líquido-cristalina. Basicamente, podemos resumir estes requisitos numa molécula conforme o esquema apresentado na Figura 4b⁽¹⁵⁾.

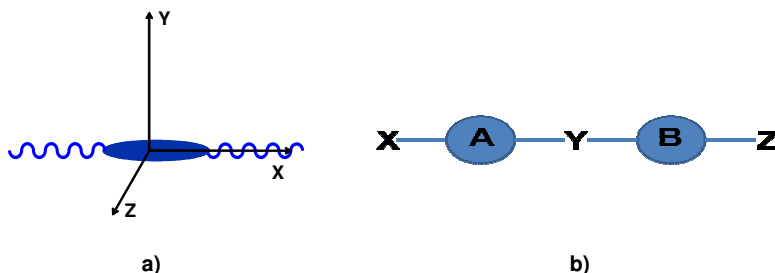


Figura 4 - a) Representação da anisotropia molecular em CLT calamítico, onde o eixo $x \gg y, z$. **b)** Estrutura básica de um CLT calamítico, onde X = grupos terminais; A e B = centros rígidos; Y = grupos conectores; Z = grupos doadores ou retiradores de elétrons.

O processo de mudança térmica para um CLT calamítico ocorre da seguinte forma: o sólido ao atingir a sua temperatura de transição, passa para uma fase líquido-cristalina (mesofase) e, com o aumento de temperatura passa para o líquido isotrópico ou ainda, pode apresentar mais de uma mesofase (polimorfismo). Isto pode ser representado na figura 5.

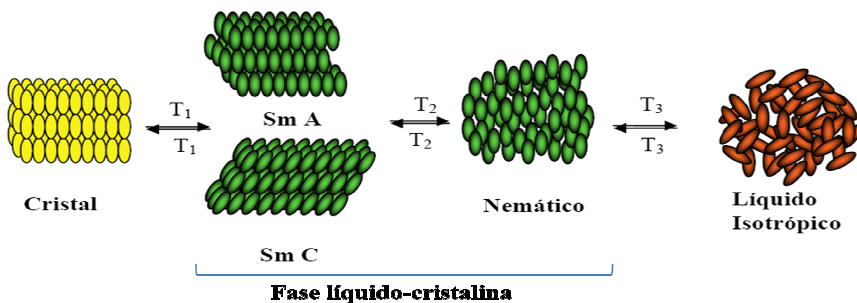


Figura 5 - Representação esquemática das transições de fase entre os estados: sólido cristalino, cristal líquido e líquido isotrópico para um material calamítico em função da temperatura

Dentre as diversas mesofases apresentadas pelos CLT calamíticos pode-se destacar as mesofases esméticas e nemáticas.

CLASSIFICAÇÃO DAS MESOFASES DE CLTs CALAMÍTICOS

Em 1922 Friedel classificou as mesofases de CLTs calamíticos, de acordo com as suas propriedades estruturais e ordem molecular⁽¹²⁾. Como citado anteriormente, destacam-se as mesofases esméticas (que possuem ordem orientacional e posicional) e nemáticas (que possuem ordem orientacional apenas)⁽¹⁰⁾. As mesofases normalmente podem ser caracterizadas pelas suas respectivas texturas e através da análise de difração de raios-x da mesofase.

1.4.1.1 MESOFASES ESMÉTICAS

Estas mesofases são caracterizadas por apresentarem ordem posicional ao longo de uma dimensão, onde as moléculas estão organizadas em camadas, periódicas com ordem orientacional bem definida no interior das camadas, o que difere as mesofases esméticas entre si. Na mesofase esmética A (SmA) as moléculas estão orientadas com seu eixo de simetria perpendicular ao plano das camadas (figura 6a). Já na mesofase esmética C (SmC) as moléculas estão orientadas com seus eixos inclinados num ângulo diferente de 90° em relação ao plano das camadas (figura 6b). Existem no mínimo sete tipos de mesofases esméticas e elas são representadas pelas letras A, B, C... K⁽¹⁸⁾.

1.5 CRISTAIS LÍQUIDOS TERMOTRÓPICOS DISCÓTICOS

Os CLTs discóticos são formados por moléculas que apresentam uma anisometria molecular na forma de disco (figura 8). Moléculas com a forma de disco têm a propriedade de se auto-montarem em colunas através de interações do tipo $\pi - \pi$, interações dipolar ou quadrupolar, interações de transferência de carga e interações do tipo van der Waals entre as cadeias terminais. Nas colunas por outro lado, existe uma ordem orientacional e posicional, onde cada uma delas pode ocupar o vértice de um hexágono, ou retângulo gerando assim as fases colunar hexagonal (Col_h) e retangular (Col_r) respectivamente (figura 8) ⁽¹⁹⁾. Ainda podem apresentar fases do tipo nemática, mas as mais comuns são as fases colunares.

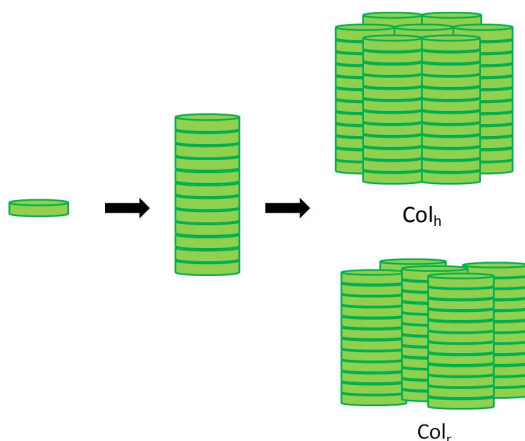


Figura 8 - Representação esquemática da formação de mesofases colunares a partir de moléculas discóticas.

1.6 CRISTAIS LÍQUIDOS TERMOTRÓPICOS NÃO-CONVENCIONAIS

Com os avanços nas metodologias sintéticas, novas moléculas e design molecular, têm surgido muitas outras formas de cristais líquidos. Dentre estas podemos destacar: forma de

bastão de Hockey (a) ^{(20) - (21)}, forma de **banana** (b) ⁽²²⁾, cristais líquidos formados através de **ligações de hidrogênio** (c) ⁽²³⁾, **metalomesógenos** (d) ⁽²⁴⁾, centros curvados na forma de **V** (e) ⁽²⁵⁾, **dímeros** (f) ⁽²⁶⁾, entre tantos outros (figura 9).

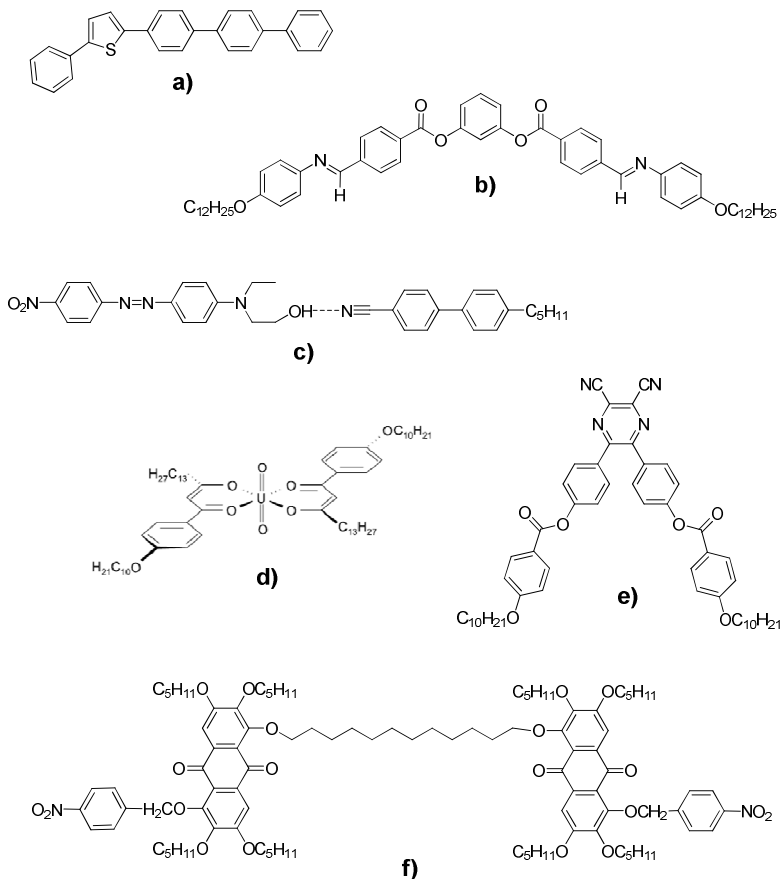


Figura 9 - Moléculas de CLT não-convencionais. a) CLT em forma de bastão de Hockey; b) CLT em forma de Banana; c) CLT Formado por Ligações de Hidrogênio; d) Metalomesógenos; e) CLT em forma de V; f) CLT Dimérico.

1.7 APLICAÇÕES PARA OS CRISTAIS LÍQUIDOS

O design de moléculas formando fases líquido-cristalinas tem evoluído consideravelmente durante os últimos trinta anos. A descoberta de novas mesofases e o desenvolvimento detalhado da relação estrutura-propriedade tem aberto novas oportunidades assim como desafios tanto para químicos orgânicos e organometálicos. O termo “cristal líquido” é normalmente associado a cristais líquidos nemáticos, os quais são utilizados em telas de LCD, entretanto cristais líquidos esmécticos podem ser mais diversificados que os nemáticos e também oferecem uma ampla faixa de potenciais aplicações⁽²⁷⁾.

Dentre as aplicações dos cristais líquidos, as mais conhecidas encontram-se nas áreas de ciência, tais como o seu uso em dispositivos eletro-ópticos, como mostradores de relógios, calculadoras, telefones, laptops, computadores, telas planas de televisores, etc.⁽¹¹⁾. Porém, cristais líquidos também estão presentes nas áreas de biociência, nanociência e nanomateriais, como por exemplo: em plásticos de alta resistência, detergentes para roupas, fibras têxteis como seda e Kevlar, componentes de óleo cru, asas de insetos, argilas minerais, sombras para os olhos, batons, condensados de Bose-Einstein e nuvens de estrelas de nêutrons. Eles estão também dentro de nós: ingerimo-los como moléculas alinhadas no glúten do pão e os bebemos no leite, onde na forma de fosfolipídios estabilizam os glóbulos de gordura do leite. Ainda constituem as paredes celulares em nossos corpos. São responsáveis pelo transporte de gorduras, aspectos do comportamento do DNA e a resposta de células capilares⁽²⁸⁾.

Além disso, ainda são utilizados como sensores de temperatura, solventes em reações químicas, em cromatografia, em espectroscopia, em holografia, etc.

1.8 LUMINESCÊNCIA

Luminescência é a emissão de luz a partir uma substância e, esta ocorre a partir de estados eletronicamente excitados⁽²⁹⁾.

O físico e historiador alemão Eilhardt Wiedemann, em 1888, foi quem introduziu a palavra luminescência para descrever todos os fenômenos de luz que não são produzidos exclusivamente por acréscimos na temperatura (como a incandescência) ⁽³⁰⁾. Os primeiros estudos científicos sobre o fenômeno de luminescência foram idealizados por Stokes em 1852 usando uma solução de sulfato de quinina. Ele mostrou em seu experimento que a luz absorvida não possui o mesmo comprimento de onda da luz emitida, e, esta diferença de comprimento de onda é chamada de deslocamento de Stokes.

A luminescência é observada para todas as fases da matéria, seja gasosa, líquida ou sólida. Os compostos luminescentes podem ser de muitos tipos, mas pode-se agrupá-los em três grandes classes: compostos orgânicos (hidrocarbonetos aromáticos, fluoresceína, rodaminas, cumarinas, oxazinas, etc.), organometálicos (complexos com íons lantanídeos ou rutênio, etc.) e inorgânicos (íons urânio, cristais de ZnS, CdS, ZnSe, etc.). A figura 10 traz algumas estruturas de alguns compostos luminescentes amplamente conhecidos.

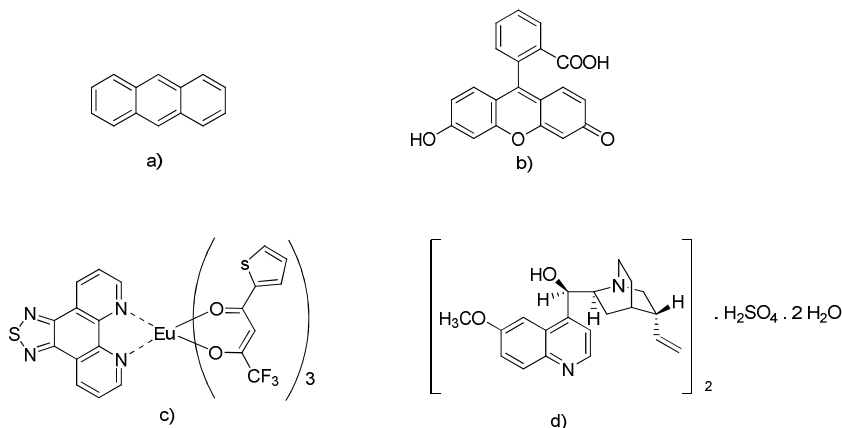


Figura 10 – Exemplos de algumas estruturas que representam compostos luminescentes. a) Antraceno ⁽³¹⁾; b) Fluoresceína ⁽³²⁾; c) Eu(TTA)₃TDPHEN ⁽³³⁾; d) Sulfato de Quinina

A radiação eletromagnética emitida por um material luminescente ocorre usualmente na região do visível, mas esta pode ocorrer também em outras regiões do espectro eletromagnético, tais como ultravioleta ou infravermelho ⁽³⁴⁾.

É interessante destacar que o primeiro fluoróforo conhecido, a quinina (Figura 10 d), foi a responsável pelo desenvolvimento do primeiro espectrofluorímetro que surgiu por volta de 1950, pois ainda durante a Segunda Guerra Mundial o Departamento de Guerra estava interessado em monitorar algumas drogas antimalária, incluindo a quinina ⁽²⁹⁾.

O tipo de luminescência gerada é dependente da fonte de radiação. A tabela 1 demonstra os tipos de fontes de excitação e os respectivos tipos de luminescência gerados ⁽³⁰⁾.

Tabela 1 - Fenômenos de luminescência observados e suas respectivas fontes de excitação.

Fenômeno	Modo de Excitação
Fotoluminescência	Absorção de luz (fótons)
Radioluminescência	Radiação ionizante (raios-X, α , β , γ)
Catodoluminescência	Raios catódicos
Eletroluminescência	Campo elétrico
Termoluminescência	Aquecimento após armazenamento de energia
Quimioluminescência	Processos químicos
Bioluminescência	Processos bioquímicos
Triboluminescência	Forças eletrostáticas e de fricção
Sonoluminescência	Ultrasom

Dentre as formas de luminescência apresentadas, a fotoluminescência é formalmente dividida em duas categorias: fluorescência e fosforescência, dependendo da natureza do estado excitado ⁽²⁹⁾.

A fluorescência ocorre em um estado singleto excitado, onde o elétron do orbital excitado é pareado (pela oposição do spin) ao segundo elétron no estado fundamental (ver figura 11). Consequentemente, o retorno ao estado fundamental é permitido por spin e ocorre rapidamente pela emissão de um fóton. A taxa de emissão fluorescente normalmente é de 10^8 s^{-1} , o que sugere um tempo de vida (π) na ordem de aproximadamente 10 ns (o π de um fluoróforo é a média do tempo entre a excitação e o retorno ao estado fundamental) ⁽²⁹⁾.

A fosforescência é a emissão de luz a partir de um estado tripleto excitado, no qual o elétron no orbital excitado tem a mesma orientação de spin que o elétron do estado fundamental (ver figura 11). Transições para o estado fundamental são então proibidas por spin e a taxa de emissão fosforescente é mais lenta (10^3 a 10^0 s^{-1}), fazendo com que o tempo de vida (π) da fosforescência seja da ordem de milissegundos a segundos. Até mesmo maiores valores de tempo de vida são possíveis, como por exemplo, aqueles que observamos em brinquedos do tipo que “brilham no escuro.” Frequentemente a fosforescência não é vista em soluções a temperatura ambiente, isto porque existem muitos processos que competem com a emissão, tais como decaimento não radioativo e processos de supressão. Deve-se ainda observar que a distinção entre fluorescência e fosforescência não é sempre clara ⁽²⁹⁾.

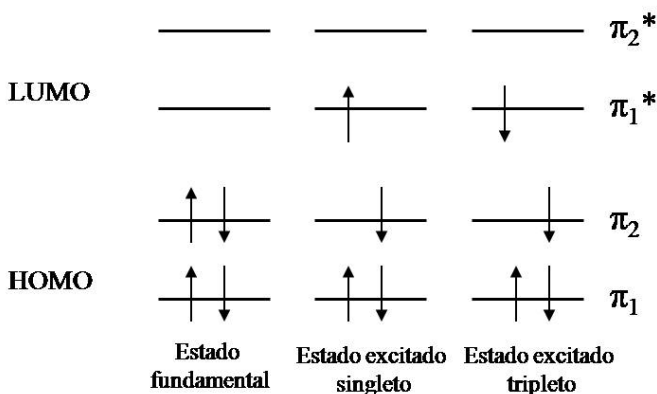


Figura 11- Representação esquemática do estado fundamental, estado singleto excitado e estado tripleto excitado.

O diagrama de Perrin-Jablonski (figura 12) é conveniente para a visualização de todos os possíveis processos e os vários níveis de energias envolvidos, como por exemplo, a absorção de fóton, a fluorescência e a fosforescência.

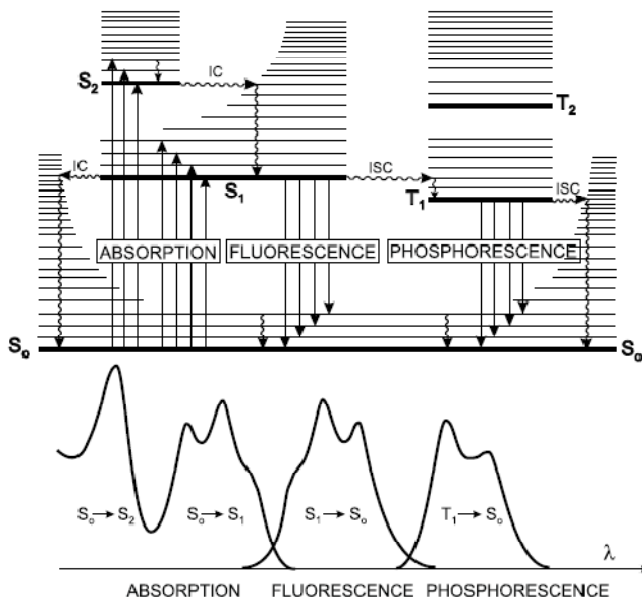


Figura 12 - Diagrama de Perrin-Jablonski.

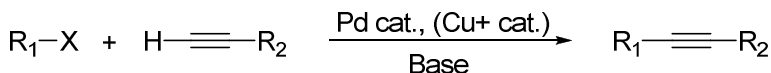
O fator mais importante que mede a intensidade da luminescência é o rendimento quântico ⁽²⁹⁾. No caso da fotoluminescência, ele pode ser definido como a razão entre o número de fótons emitidos e absorvidos. Ainda pode ser determinado experimentalmente através da razão das áreas delineadas por sua curva de fluorescência e a de um padrão, obtidas sob as mesmas condições experimentais. A equação 1 mostra como o rendimento quântico pode ser calculado.

$$\phi_{\text{amostra}} = \square_{\text{padrão}} \times \left(\frac{I_{\text{padrão}}}{A_{\text{padrão}}} \right) \times \left(\frac{A_{\text{amostra}}}{I_{\text{amostra}}} \right) \times \left(\frac{\eta_{\text{padrão}}}{\eta_{\text{amostra}}} \right)^2 \quad (\text{Equação 1})$$

Sendo: \square = rendimento quântico
 I = absorvância
 A = área
 η = índice de refração

1.9 ACOPLAMENTO DE SONOGASHIRA-TOHDA-HAGIHARA

O Acoplamento de Sonogashira-Tohda-Hagihara (ou simplesmente Acoplamento de Sonogashira) é um acoplamento cruzado, catalisado por Pd(0) e/ou Cu(I) ⁽³⁵⁾, que promove reações de acoplamento do tipo $C_{sp^2}-C_{sp}$ entre haletos de arila ou alquenila ou triflatos e alcinos terminais. Em geral, a reação genérica pode ser descrita conforme o esquema 1 ⁽³⁶⁾.



Esquema 1 - Reação genérica de Acoplamento de Sonogashira. R^1 = aril, hetaril ou vinil; R^2 = aril, hetaril, alquenil, alquil, SiR_3 . $X = I, Br, Cl, OTf$.

A reação de Sonogashira é normalmente realizada utilizando-se um complexo de Paládio com um ligante fosfano como catalisador, com ou sem a presença de uma quantidade catalítica de um sal de Cu(I) como co-catalisador e uma base (normalmente aminas) como solvente, sob condições homogêneas.

Apesar de ser co-catalisador deste tipo de reação, o Cu(I) pode ter alguns efeitos colaterais na reação: é difícil de ser recuperado e ainda pode gerar produtos de homoacoplamento (Acoplamento Glaser) ⁽³⁷⁾. As reações de homoacoplamento podem ter seus riscos de ocorrência diminuídos se houver controle, como o uso de uma atmosfera redutiva e a adição lenta do alcino terminal ⁽³⁶⁾.

Reações sem a presença de Cu(I) podem ocorrer, até mesmo utilizando-se água como solvente ⁽³⁸⁾. Porém, normalmente há a necessidade que a reatividade dos haletos seja aumentada.

As bases mais utilizadas na reação podem ser aminas terciárias, outras aminas e até mesmo bases inorgânicas, sendo que devem ser empregadas em grande excesso ou inclusive como solventes, pois ajudam a promover a redução das espécies de Pd(II) a Pd(0)⁽³⁶⁾.

Vários tipos de catalisadores de Paládio podem ser empregados, tais como: Pd(PPh₃)₄, PdCl₂(PPh₃)₂, Pd(OAc)₂, PdCl₂(PhCN)₂, Pd₂(dba)₃, PdCl₂(PCy₃)₂, ciclos com Paládio, metalodendrímeros, piridinas e pirimidinas complexadas com Paládio e até mesmo nanopartículas de Paládio, entre outros. Entretanto, os mais tradicionais são os derivados de fosfanos. Normalmente, sais de Paládio contendo cloro (como PdCl₂) são escolhidos para a síntese dos catalisadores porque têm melhor desempenho nas reações devido as propriedades coordenantes do Cloro não serem suficientemente fortes a ponto de estabilizarem o Pd(0), fazendo com que o catalisador ativo desta espécie seja formado mais facilmente⁽³⁶⁾.

Outros metais além do Paládio podem ter propriedades catalíticas nas reações de acoplamento de Sonogashira, tais como a Prata e o Níquel e, em alguns casos mais raros, o próprio Cu(I), porém o uso destes outros metais ainda é recente.

Dentre as aplicações, pode-se citar a alquilação de arenos e heterocíclis, síntese de eninos, dieninos, inonas, sistemas carbocíclicos, heterocíclicos, produtos naturais, moléculas eletro-ópticas e nanoestruturas, entre tantas outras.

A reação apesar de muito conhecida, ainda não tem seu ciclo catalítico totalmente conhecido, onde o ciclo proposto é apresentado na figura 13⁽³⁹⁾.

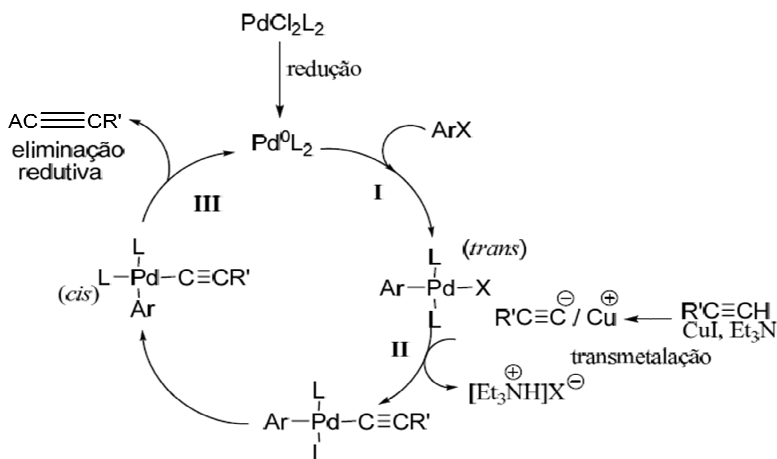


Figura 13 - Ciclo catalítico proposto para o Acoplamento de Sonogashira-Tohda-Hagihara.

O ciclo catalítico envolve uma sequência de etapas a partir do Pd(0), o qual é reduzido *in situ*. Em uma primeira etapa o Pd(0) sofre uma adição oxidativa (I) pois o metal é oxidado de Pd(0) a Pd(II) e o “agente oxidante” (Ar-X) se adiciona ao metal. Numa segunda etapa ocorre o processo de transmetalacão (II) e finalmente a eliminação redutiva (III) regenera o Pd(0)⁽⁴⁰⁾. É ao Pd (0) que são creditadas as propriedades catalíticas através de seus complexos⁽⁴¹⁾.

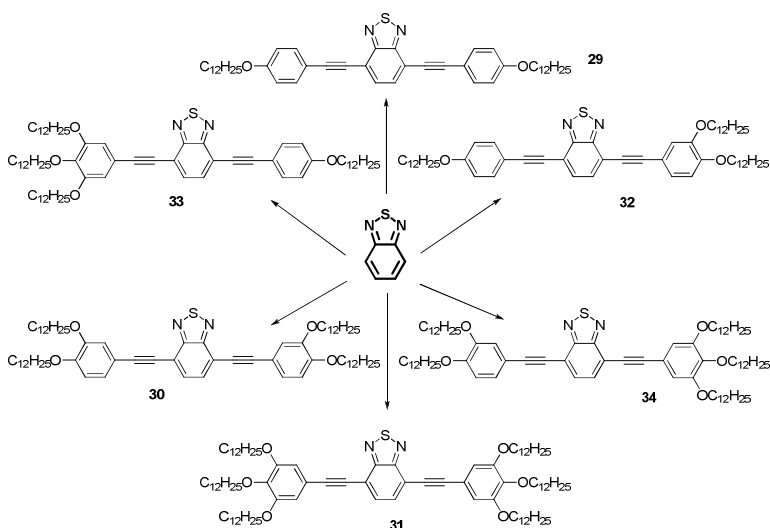
2 OBJETIVOS

Os materiais funcionais têm recebido grande atenção devido as suas diversas aplicações tecnológicas. Além disso, o comportamento de diversos heterocíclis como unidades centrais, tais como triazol, oxadiazol, isoxazol, tiofeno, fenantrolina, 2,1,3-benzotiadiazol, tem demonstrado que os mesmos são capazes de atuarem como centros geradores de propriedades luminescentes e algumas propriedades líquido-cristalinas nos diversos tipos de compostos.

Neste contexto, tem-se por objetivo geral o planejamento, a síntese, caracterização e a investigação de propriedades luminescentes e líquido-cristalinas de compostos derivados do heterociclo 2,1,3-benzotiadiazol.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Planejamento e síntese de moléculas derivadas do heterociclo 2,1,3-benzotiadiazol;



- Caracterização dos compostos intermediários e finais através de seu ponto de fusão, análises espectroscópicas de Infravermelho e Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio;
- Estudo das propriedades fotofísicas, se apresentadas, para os compostos finais através de absorção no UV-vis e emissão.
- Estudo das propriedades líquido-cristalinas, se apresentadas, para os compostos finais através de Microscopia Óptica de Luz Polarizada (MOLP) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC);

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Moléculas orgânicas estendidas intercalando um anel aromático e um alcino têm sido foco de estudos nos últimos anos, tanto na área científica quanto tecnológica, porque, devido ao seu sistema altamente conjugado, elas apresentam propriedades de semicondutores orgânicos e podem atuar como dispositivos emissores de luz, entre outras aplicações⁽⁴²⁾. Dentre estas, pode-se destacar o heterociclo 2,1,3-benzotiadiazol por algumas de suas inerentes características, tais como: forma estruturas cristalinas bem ordenadas, é um grupo aceptor de elétrons e seus derivados são, normalmente, bons fluoróforos⁽⁴³⁾. Buscando materiais que possam ter estas propriedades, as moléculas-alvo foram planejadas (figura 14).

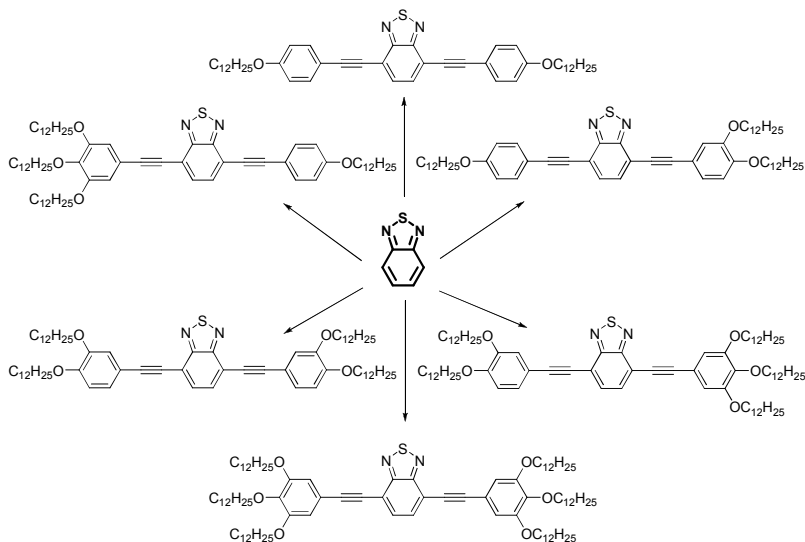


Figura 14 - Moléculas-alvo planejadas.

Uma vez completa a etapa de planejamento, a síntese foi iniciada considerando as quatro principais etapas: a) a formação da unidade central (derivada do heterociclo 2,1,3-benzotiadiazol), b) formação das cadeias substituintes (os alcinos derivados do 4-

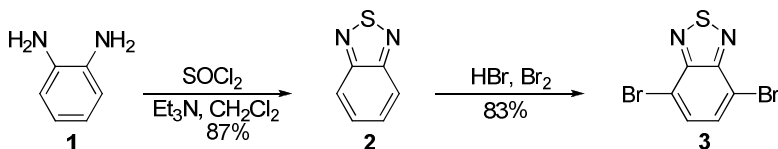
bromofenol, catecol e pirogalol), c) a formação dos brometos monossustituídos derivados da unidade central e d) o acoplamento final (a fim de se obter as moléculas desejadas).

3.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO

As etapas sintéticas foram divididas em 4 partes: síntese da unidade central (derivada do heterociclo 2,1,3-benzotiadiazol), síntese dos alcinos (derivados do 4-bromofenol, catecol e pirogalol), síntese de brometos monossustituídos derivados da unidade centra, necessário para a formação dos compostos finais e síntese dos compostos finais.

3.1.1 SÍNTESE DA UNIDADE CENTRAL

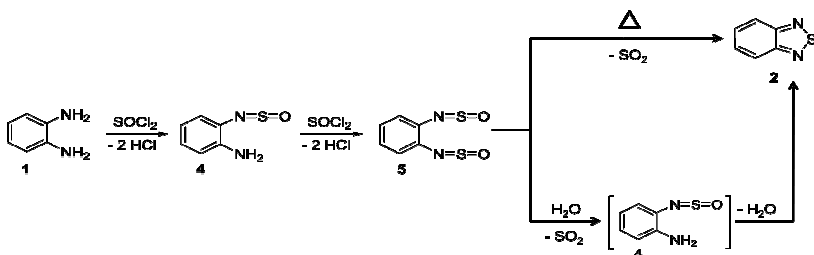
O heterociclo 2,1,3-benzotiadiazol **2** pode ser formado a partir da reação da *o*-fenilenodiamina, adquirida comercialmente, com SOCl_2 , em diclorometano e trietilamina, conforme apresentado no esquema 2. Em seguida, visando as reações de acoplamento futuras, o derivado do 2,1,3-benzotiadiazol **3** também foi sintetizado.



Esquema 2 - Síntese do derivado do 2,1,3-benzotiadiazol.

O mecanismo de formação do heterociclo 2,1,3-benzotiadiazol **2** ainda não é bem elucidado. Porém, sabe-se que no processo o SOCl_2 é o responsável pela formação do heterociclo, assim como uma base, trietilamina ou piridina, é o agente acceptor de HCl , formado durante a reação. Um mecanismo proposto para a reação de ciclização passa por

algumas possíveis etapas, dentre as quais o intermediário **5** já foi isolado e caracterizado por difração de raio-X. O intermediário **5** é bem sensível a presença de água, sendo que é rapidamente convertido no composto **2** apenas com a umidade do ar⁽⁴⁴⁾. Este mecanismo é apresentado no esquema 3.



Esquema 3 - Mecanismo proposto de formação do heterociclo 2,1,3-benzotiadiazol.

O heterociclo **2** após sintetizado, foi caracterizado pelas análises de ponto de fusão, espectroscopia de infravermelho e RMN de ^1H . A ampliação do seu correspondente espectro de RMN de ^1H é apresentada na figura 15.

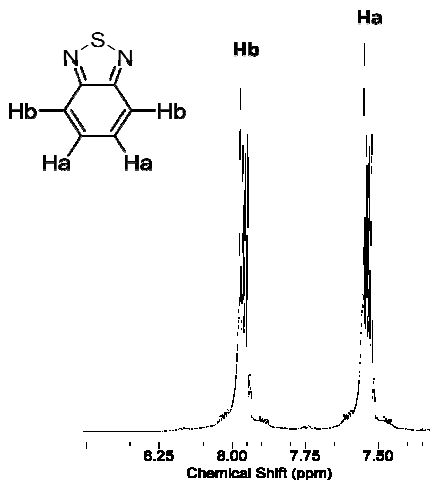
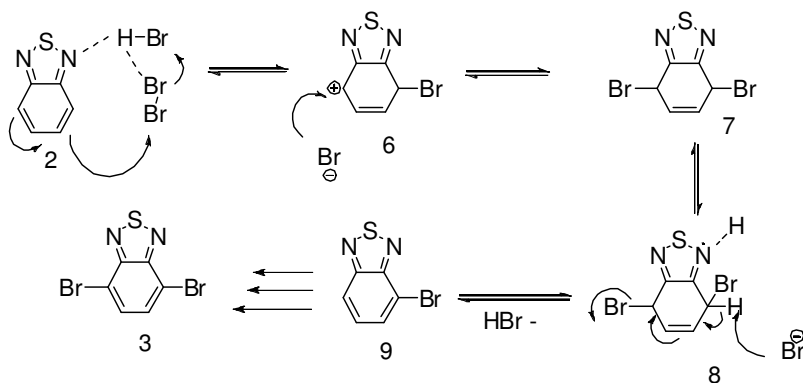


Figura 15 – Ampliação da região aromática do espectro de RMN ^1H para o composto **2** em clorofórmio deuterado (400 MHz).

No espectro apresentado, pode-se observar os sinais em 7,53 ppm e 7,98 ppm, representando os quatro hidrogênios referentes ao anel benzênico do composto **2**, sendo o sinal em 7,53 ppm correspondente aos hidrogênios Ha, mais distantes do heterociclo tiadiazol e, o sinal em 7,98 ppm referente aos hidrogênios Hb próximos a parte tiadiazólica da molécula.

Conforme representado no esquema 2, o composto **2** foi reagido em meio de HBr 48 % e Br₂ a fim de se formar o intermediário **3** com 83 % de rendimento. Quando esta reação é realizada sob condições controladas (em ácido bromídrico e com adição lenta de bromo molecular) leva unicamente ao composto dibromado **3**. A síntese deste intermediário pode ser explicada pelo mecanismo proposto para a reação, mostrado no esquema 4.⁽⁴⁵⁾



Esquema 4 - Mecanismo proposto para a formação do intermediário **3**.

Na primeira etapa ocorre uma adição eletrofílica na posição 4 do núcleo do benzotiadiazol com a entrada de um átomo de bromo. O íon liberado, ou o ácido bromídrico, efetua o ataque nucleofílico na posição 7 do núcleo do benzotiadiazol levando à formação do intermediário **7**, o qual é proposto por Pesin e colaboradores. Nesta etapa o bromo molecular precisa ser adicionado lentamente ao meio reacional, pois nesse momento o excesso do mesmo levaria à formação de um intermediário tetrabromado estável, a partir de uma segunda

reação de adição eletrofílica à dupla ligação do composto **7**. O composto benzotiadiazol tetrabromado já foi isolado e caracterizado. Após a primeira adição eletrofílica controlada, ocorre a eliminação de HBr no meio reacional devolvendo a aromaticidade ao sistema, formando o sistema monobromado **9**, o qual pode ser isolado e caracterizado. Com o aumento da concentração do monobromado 2,1,3-benzotiadiazol **9**, inicia-se o processo de entrada do segundo átomo de bromo, o qual acontece segundo o mesmo mecanismo que o primeiro.

O composto **3** foi caracterizado pelas análises de ponto de fusão, espectroscopia de IV e RMN ^1H , o qual está apresentada a ampliação da região aromática abaixo na figura 16.

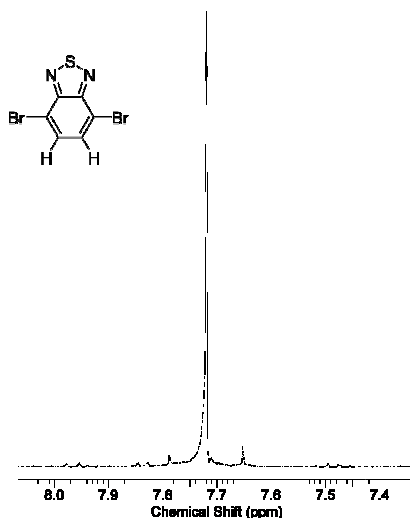


Figura 16 – Ampliação da região aromática do espectro de RMN ^1H para o composto **3** em clorofórmio deuterado (400 MHz).

No espectro apresentado, observa-se apenas um sinal em 7,72 ppm na forma de um singlete referente aos dois hidrogênios do anel aromático da molécula.

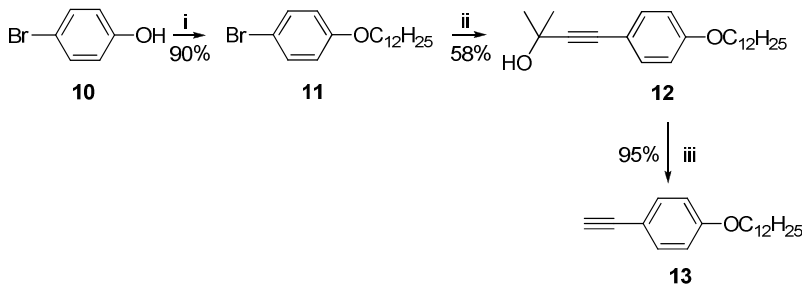
Uma vez que o intermediário **3** foi sintetizado e caracterizado, partiu-se para a síntese dos outros intermediários necessários para a síntese das moléculas-alvo.

3.1.2 SÍNTESE DOS ALCINOS DERIVADOS DO 4-BROMOFENOL, CATECOL E PIROGALOL

Os grupos laterais substituintes que estarão presentes no composto **3** (4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol) serão compostos por alguns alcinos. Dentre eles, serão utilizados o 1-dodeciloxi-4-etinilbenzeno **13**, o 1,2-*bis*-(dodeciloxi)-4-etinilbenzeno **18** e o 1,2,3-tris-(dodeciloxi)-5-etinilbenzeno **27**. Logo, a síntese dos referidos alcinos é descrita abaixo.

3.1.2.1 SÍNTESE DO ALCINO DERIVADO DO 4-BROMOFENOL

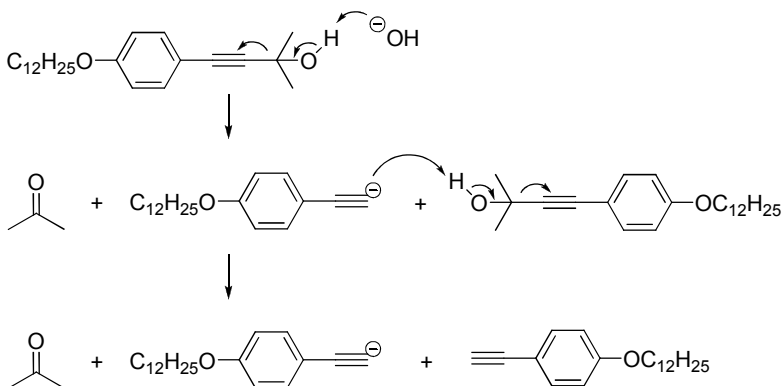
O alcino derivado do 4-bromofenol foi sintetizado de acordo com o esquema 5.



Esquema 5 - Síntese do alcino 1-dodeciloxi-4-etinilbenzeno **13**, derivado do 4-bromofenol. **Reagentes:** i) $C_{12}H_{25}Br$, K_2CO_3 , Butanona; ii) 2-metil-3-butin-2-ol, $PdCl_2(PPh_3)_2$, CuI , PPh_3 , THF/Et_3N ; iii) $NaOH$, tolueno.

A síntese do alcino **13** inicia-se pela alquilação do 4-bromofenol, adquirido comercialmente, em meio de 1-bromododecano e K_2CO_3 em butanona, com 90 % de rendimento. O brometo **11** através de uma reação de Acoplamento de Sonogashira com o álcool 2-metil-3-butin-2-ol, fornece o intermediário **12** com rendimento de 58 %. Em seguida, o mesmo através de uma reação de desproteção em $NaOH$ e

tolueno fornece o alcino desejado **13** com 95 % de rendimento. O NaOH é utilizado apenas em quantidade catalítica, pois é apenas o iniciador do processo de desproteção, conforme representado no esquema 6.



Esquema 6 - Mecanismo proposto para desproteção do alquino aromático **12**.

O alcino **13** foi caracterizado por ponto de fusão e RMN ^1H , o qual tem seu espectro apresentado na figura 17.

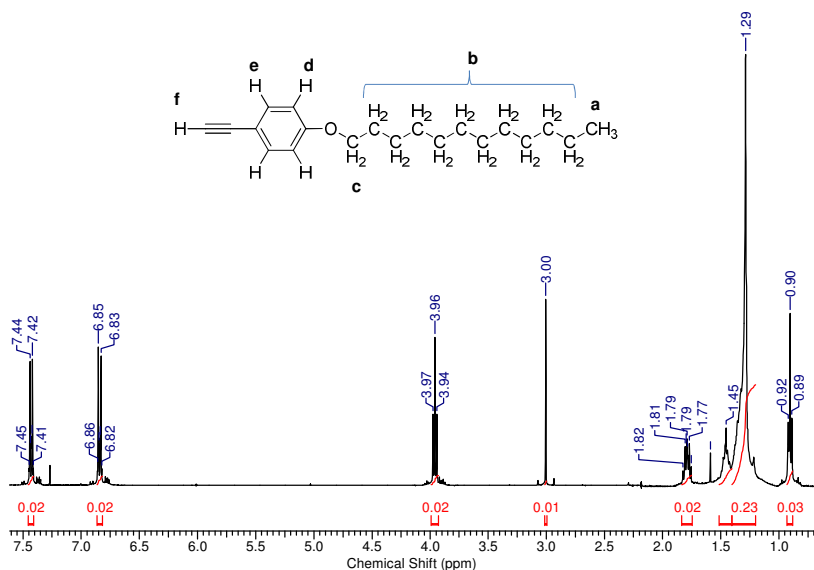
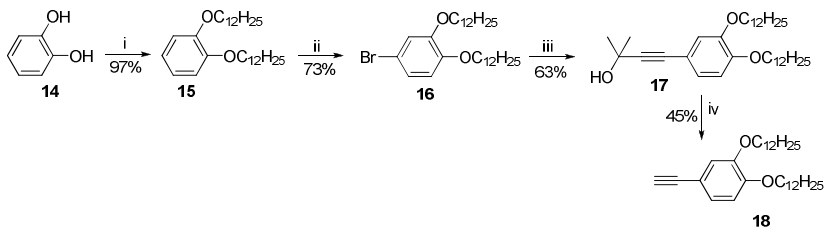


Figura 17 - Espectro de RMN ^1H do alcino **13** em clorofórmio deuterado (400 MHz).

No espectro apresentado, na região compreendida entre 0,89-1,82 ppm podemos observar vinte e três hidrogênios da cadeia alquílica. Em 0,90 ppm tem-se o tripleto referente aos três hidrogênios da metila terminal da cadeia alquílica (**a**) e, entre 1,29 -1,82 ppm tem-se os vinte hidrogênios alifáticos da cadeia alquílica (**b**). O singlete em 3,00 ppm é referente ao sinal do hidrogênio acetilênico (**f**), comprovando assim a formação do alcino **13**. O tripleto em 3,96 ppm é referente aos dois hidrogênios (**c**) da cadeia alquílica. Em 6,84 e 7,43 ppm tem-se os quatro hidrogênios do anel aromático, sendo o primeiro referente aos hidrogênios próximos a cadeia alquílica (**d**) e o segundo referente aos hidrogênios próximos a parte acetilênica (**e**).

3.1.2.2 SÍNTESE DO ALCINO DERIVADO DO CATECOL

O alcino **18** derivado do Catecol, foi sintetizado conforme descrito no esquema 7.



Esquema 7 - Síntese do alcino 1,2-*bis*-(dodeciloxi)-4-etinilbenzeno **18**, derivado do Catecol. Reagentes: **i)** $C_{12}H_{25}Br$, K_2CO_3 , KI, Butanona; **ii)** NBS, sílica-gel, diclorometano; **iii)** 2-metil-3-butan-2-ol, $PdCl_2(PPh_3)_2$, CuI, PPh_3 , THF/ Et_3N ; **iv)** NaOH, Tolueno.

A rota sintética inicia-se com a alquilação do catecol com $C_{12}H_{25}Br$, utilizando-se K_2CO_3 e iodeto de potássio, em butanona. O composto alquilado foi obtido com 97 % de rendimento, sendo em seguida reagido em meio de diclorometano, NBS e sílica-gel, gerando o intermediário bromado **16**. Na sequência, uma reação de Acoplamento de Sonogashira (conforme ciclo catalítico genérico proposto na figura 13) foi realizada entre o brometo **16** e o álcool comercial 2-metil-3-butan-2-ol, obtendo-se um rendimento de 63 % para o composto **17**. O intermediário **17** foi desprotegido, em meio de tolueno e NaOH, levando ao alcino **18** (o mecanismo de desproteção é o mesmo apresentando para o derivado do 4-bromofenol, no esquema 6) com 45 % de rendimento.

O alcino **18** foi também caracterizado por RMN 1H e seu respectivo espectro está apresentado na figura 18.

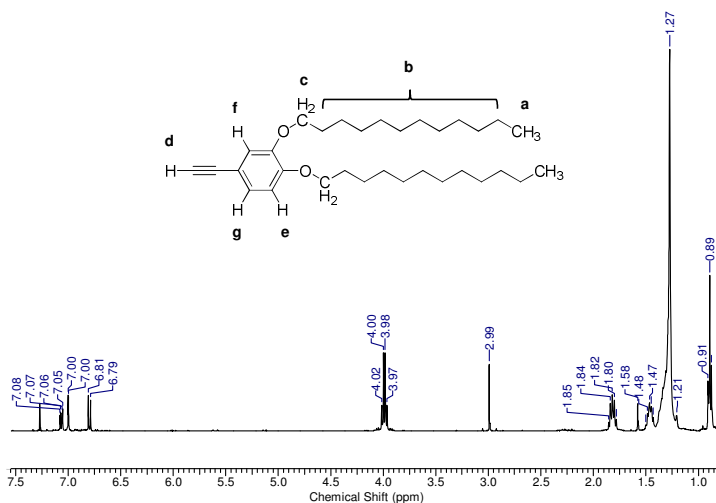
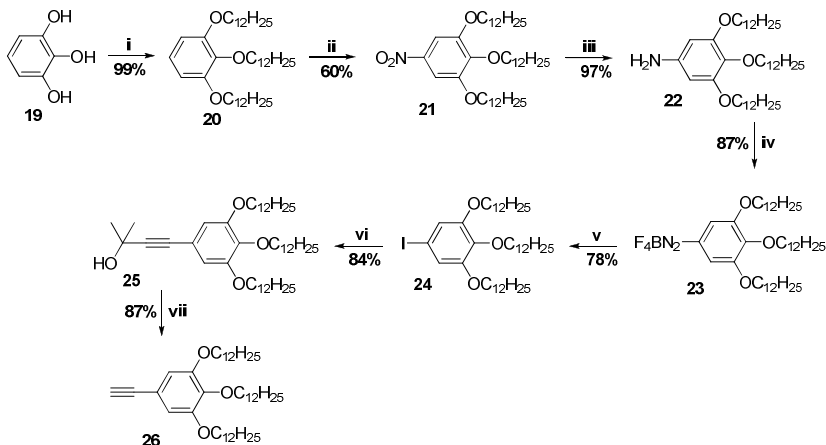


Figura 18 - Espectro de RMN ^1H do composto **18**, em clorofórmio deuterado (400 MHz).

No espectro apresentado, na região compreendida entre 0,88 – 1,85 ppm tem-se os quarenta e seis hidrogênios referentes as cadeias alquílicas. Mais especificamente, em 0,89 ppm observa-se um triplete referente aos seis hidrogênios das duas metilas terminais das cadeias alquílicas (**a**). Já entre 1,21 – 1,85 encontram-se os quarenta hidrogênios (**b**) das duas cadeias alquílicas. O singlete em 2,99 ppm é referente ao hidrogênio acetilênico (**d**) comprovando assim a formação do alcino **18**. O triplete em 3,99 ppm é referente aos quatro hidrogênios (**c**) das duas cadeias alquílicas. Já na região aromática, tem-se em 6,80 ppm o dubleto referente ao hidrogênio **e** ($J = 8,4$ Hz). Em 7,00 ppm observa-se o sinal do dubleto referente ao hidrogênio **f** ($J = 1,95$ Hz). E, em 7,06 tem-se o duplo dubleto do hidrogênio **g** ($J = 8,4$ e $1,95$ Hz).

3.1.2.3 SÍNTESE DO ALCINO DERIVADO DO PIROGALOL

O alcino derivado do pirogalol (**b**) foi sintetizado de acordo com o esquema 8.



Esquema 8 - Síntese do alcino **26**. i) $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{Br}$, K_2CO_3 , DMF; ii) NaNO_2 , HNO_3 , CH_2Cl_2 ; iii) H_2 , Pd/C 10%, THF; iv) HBF_4 , CH_2Cl_2 , THF, NaNO_2 , Éter etílico; v) I_2 , 18-coroa-6, CH_3COONa , CHCl_3 ; vi) 2-metil-3-butin-2-ol, $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, PPh_3 , CuI , Et_3N ; vii) NaOH , Tolueno.

A síntese inicia-se pela alquilação do Pirogalol **19** em meio de K_2CO_3 e $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{Br}$ em DMF, sob fluxo de Argônio, gerando o composto alquilado **20** com 99 % de rendimento. Em seguida, o mesmo sofreu uma reação de nitração, em meio de NaNO_2 e ácido nítrico em diclorometano, formando o composto nitro **21** com 60 % de rendimento, o qual foi reduzido via hidrogenação catalítica, onde o catalisador é o Paládio suportado em carbono (Pd/C 10%) fornecendo a amina **22** com 87 % de rendimento. Em seguida, a partir da amina foi preparado o seu correspondente sal de diazônio **23** em meio de ácido tetrafluorbórico, diclorometano, tetrahidrofurano, nitrito de sódio e éter etílico para a precipitação final do composto desejado. O sal de diazônio tendo como contra-íon o ânion BF_4^- apresenta-se muito estável, podendo até mesmo ser armazenado por um período não muito longo. Em seguida, uma substituição foi realizada, levando ao composto **24** com rendimento igual a 78 %. Uma vez sintetizado,

o composto **24** sofre uma reação de Acoplamento de Sonogashira, utilizando-se como catalisador $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, obtendo-se o alquínol **25** com 84 % de rendimento. Na sequência, o alquínol foi desprotegido, formando assim o alcino desejado **26**, com 87 % de rendimento. O mecanismo de desproteção ocorre de forma semelhante ao do alcino **13**, conforme apresentado no esquema 6.

O alcino **26** foi caracterizado por ponto de fusão, IV e RMN ^1H , cujo espectro está apresentado na figura 19.

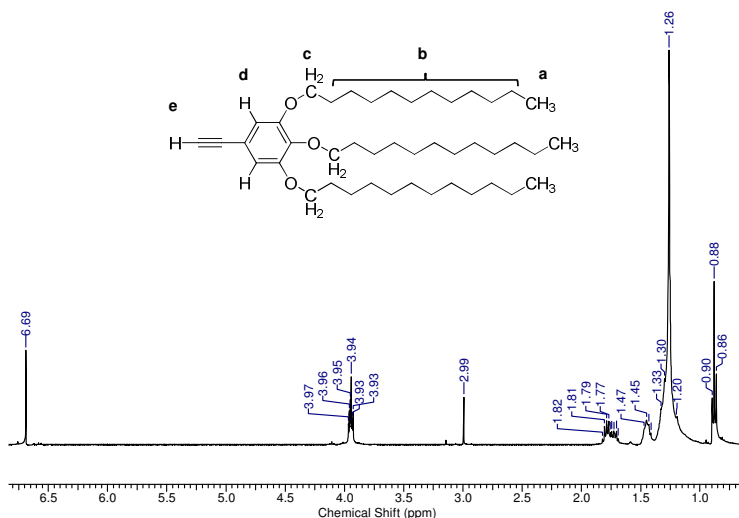


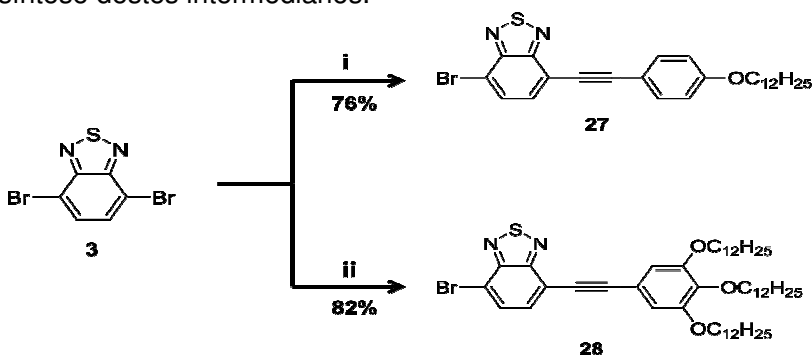
Figura 19 - Espectro de RMN ^1H do alcino **26** em clorofórmio deuterado (400 MHz).

No espectro apresentado, na região compreendida entre 0,86 – 1,82 ppm tem-se os sessenta e seis hidrogênios referentes as cadeias alquílicas. Mais especificamente, em 0,88 ppm observa-se um tripleto referente aos nove hidrogênios das três metilas terminais das cadeias alquílicas (**a**). Já entre 1,20 – 1,82 ppm encontram-se os sessenta hidrogênios (**b**) das três cadeias alquílicas. O singlete em 2,99 ppm é referente ao hidrogênio acetilênico (**e**) comprovando assim a formação do alcino **26**. O multipletto em 3,95 ppm é referente aos seis hidrogênios (**c**) das três cadeias alquílicas. O esperado é que

para estes sinais, a multiplicidade fosse um tripleto. Isso acontece para as cadeias externas, porém, a cadeia alquílica mais interna está num ambiente químico diferenciado, por isso, distorcendo o sinal de um tripleto para um multipletto. Já na região aromática, tem-se o singletto em 6,69 ppm referente aos dois hidrogênios do anel aromático (d).

3.1.3 SÍNTESE DOS BROMETOS MONOSSUBSTITUÍDOS DERIVADOS DA UNIDADE CENTRAL

Após a unidade central e os alcinos terem sido sintetizados, deu-se início a síntese dos intermediários chave para a formação dos compostos finais. O esquema 9 apresenta a síntese destes intermediários.



Esquema 9 - Síntese dos intermediários chave **27** e **28**. i) alcino **13**, $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, PPh_3 , CuI , Et_3N ; ii) alcino **26**, $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, PPh_3 , CuI , Et_3N ;

A partir do composto **3** os intermediários **27** (com rendimento igual a 76 %) e **28** (com rendimento igual a 81 %) foram sintetizados a partir de reações de acoplamento de Sonogashira com os alcinos **13** e **26**. Para ocorrer a formação do composto monoacoplado, foi necessária a utilização de 3 equivalentes do composto **3** para cada equivalente dos alcinos⁽⁴⁶⁾. Ambos compostos foram caracterizados por análises de RMN ^1H , entretanto apresentar-se-á apenas o espectro referente ao composto **28** (conforme figura 20).

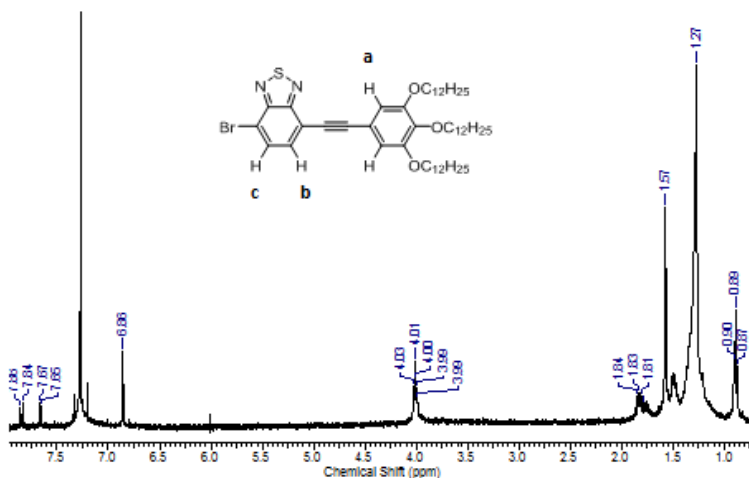


Figura 20 - Espectro de RMN ^1H para o composto **28** em clorofórmio deuterado (400 MHz).

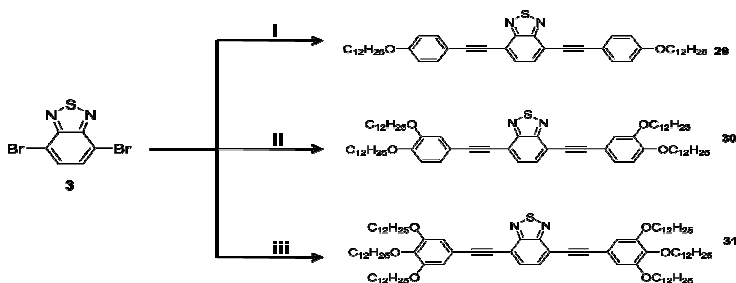
No espectro, podemos observar, conforme descrito anteriormente os sinais referentes as cadeias alquílicas entre 0,87 e 4,03 ppm. Já na região aromática, em 6,86 ppm podemos observar o singlete referente ao hidrogênio do anel aromático proveniente do alcino do pirogalol (**a**), o qual apresenta um pequeno deslocamento em relação ao alcino, mostrando assim que houve uma mudança em seu ambiente químico. Em 7,66 ppm tem-se o dubleto referente ao hidrogênio do anel aromático do heterociclo 2,1,3-benzotiadiazol que está próximo a tripla ligação (**b**) e, em 7,85 ppm tem-se o dubleto referente ao outro hidrogênio do heterociclo 2,1,3-benzotiadiazol que está próximo ao átomo de bromo. Como pode ser observar, o sinal referente aos hidrogênios da unidade central **3**, mudou completamente, desdobrando-se em dois (devido a quebra da simetria na estrutura molecular) e, comprovando assim a formação do composto **28**.

3.1.4 SÍNTESE DOS COMPOSTOS FINAIS

Após sintetizados estes intermediários, a síntese dos compostos finais foi possível. A síntese dos compostos finais foi dividida em duas partes: a síntese dos compostos simétricos e dos não-simétricos.

3.1.4.1 SÍNTESE DOS COMPOSTOS FINAIS SIMÉTRICOS

Os compostos finais simétricos foram sintetizados de acordo com o esquema 10.



Esquema 10 - Síntese dos Compostos Finais Simétricos. i) Alcino **13**, $PdCl_2(PPh_3)_2$, PPh_3 , CuI , Et_3N ; ii) Alcino **18**, $PdCl_2(PPh_3)_2$, PPh_3 , CuI , Et_3N ; iii) alcino **26**, $PdCl_2(PPh_3)_2$, PPh_3 , CuI , Et_3N ;

A síntese de todos os compostos finais (**29-31**) se deu através de reação de Acoplamento de Sonogashira. Porém, estas reações necessitaram de um tempo maior de reação a fim de completar a formação do composto final desejado e, também, um tempo maior de adição do alcino, visando assim evitar a formação de produtos de homoacoplamento.

Os compostos **29** (com rendimento igual a 60%) e **30** (com rendimento igual a 40 %) foram sintetizados e caracterizados por RMN 1H . O espectro do composto **29** é apresentado na figura 21.

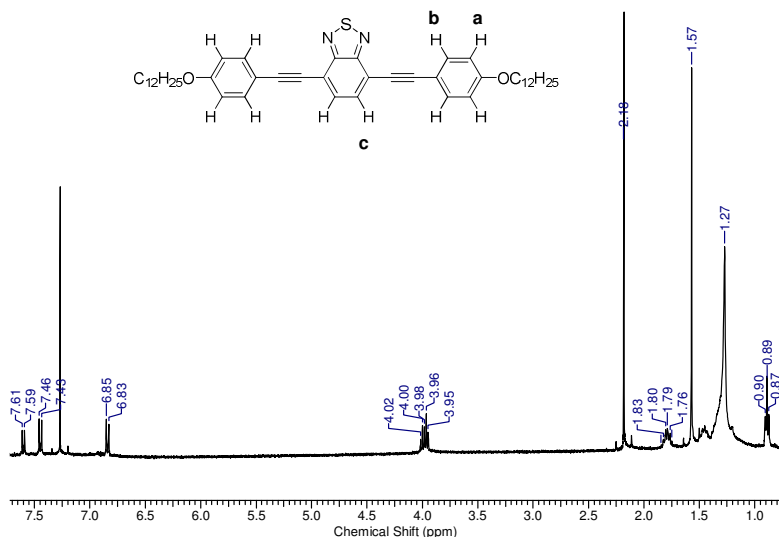


Figura 21- Espectro de RMN ^1H do composto final **29** em clorofórmio deuterado (400 MHz).

Pode-se observar na região entre 0,87 – 4,02 ppm os sinais referentes as cadeias alquílicas dos anéis aromáticos provenientes do alcino **13**. Os sinais em 0,89 ppm (hidrogênios das metilas) e em 4,00 ppm (hidrogênios α ao oxigênio) têm a integração das áreas dos picos correspondente a seis e quatro hidrogênios, respectivamente. Como a molécula é simétrica, podemos observar em 6,84 ppm o dubleto referente ao hidrogênio do anel aromático proveniente do alcino, que está mais afastado da unidade central (**a**). Em 7,44 ppm tem-se o dubleto referente ao outro hidrogênio do anel aromático do alcino, porém este é o mais próximo a unidade central (**b**). Em 7,60 ppm tem-se o sinal do dubleto referente aos hidrogênios do anel benzênico da unidade central (**c**). Esperava-se que a multiplicidade do sinal fosse um singlete, porém no espectro o sinal saiu como um dubleto.

A figura 22 traz o espectro de RMN ^1H para o composto final **30**.

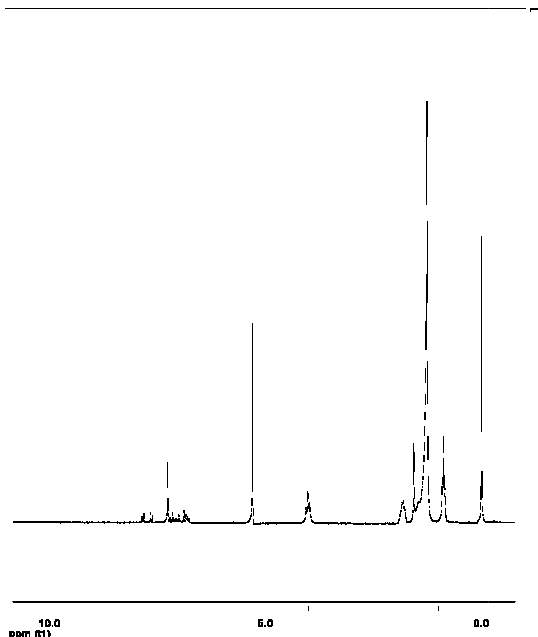


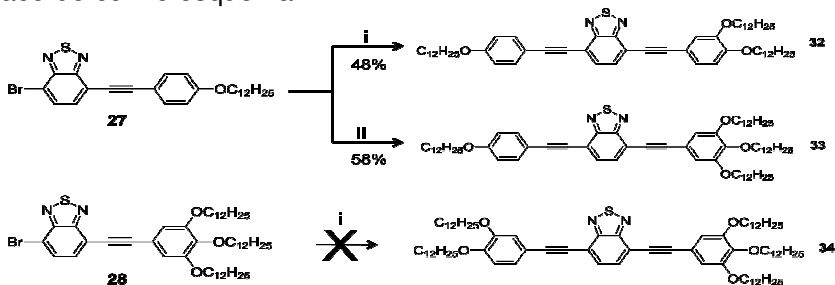
Figura 22 - Espectro de RMN ^1H para o composto final **30** em clorofórmio deuterado (400 MHz).

De acordo com o espectro, pode-se observar os hidrogênios das cadeias alquílicas entre 0,85 – 4,03 ppm. Os sinais em 0,88 ppm (hidrogênios das metilas das cadeias alquílicas) e em 4,00 ppm (hidrogênios α ao oxigênio) têm a integração da área dos picos correspondente a doze hidrogênios e oito hidrogênios, respectivamente. Já na região aromática, os sinais não estão tão claros, mas podem-se ver os sinais esperados para o composto e, a integração também confere com o número de hidrogênios aromáticos da molécula.

Infelizmente, para o composto simétrico **31** derivado do alcino **26** não foi possível observar a sua formação. Assim como, não pode ser identificado qual foi o produto obtido.

3.1.4.2 SÍNTESE DOS COMPOSTOS FINAIS NÃO-SIMÉTRICOS

Os compostos finais não-simétricos foram sintetizados de acordo com o esquema 11.



Esquema 11 - Síntese dos compostos finais assimétricos. i) alcino **18**, $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, PPh_3 , CuI , Et_3N ; ii) alcino **26**, $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, PPh_3 , CuI , Et_3N ;

Os compostos finais não-simétricos (**32**, **33** e **34**) também foram sintetizados através de reações de Acoplamento de Sonogashira, porém a reação ocorre entre um brometo monossustituído derivado do 2,1,3-benzotiadiazol e um dos alcinos sintetizados.

Dentre estes compostos finais não-simétricos, dois são sintetizados a partir do intermediário **27** e um é sintetizado a partir do intermediário **28**.

O composto final **32** foi sintetizado com 48 % de rendimento e caracterizado por RMN ^1H e seu espectro está apresentando na figura 23.

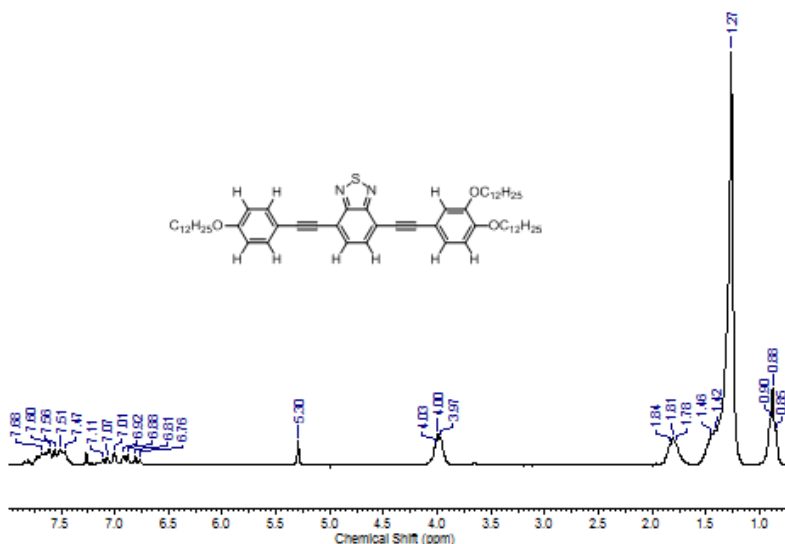


Figura 23 - Espectro de RMN ¹H do composto final **32** em clorofórmio deuterado (400 MHz).

Entre 0,85 e 4,03 ppm pode-se observar os sinais referentes aos hidrogênios das três cadeias alquílicas. Os sinais em 0,88 ppm (hidrogênios das metilas das cadeias alquílicas) e, em 4,00 ppm (hidrogênios α aos oxigênios) têm a integração das áreas dos picos correspondentes a nove e seis hidrogênios, respectivamente. Entre 6,76 e 7,68 ppm tem-se todos os nove hidrogênios aromáticos da molécula. A resolução não é alta, mas pela integração das áreas dos picos mostra que os sinais correspondem aos nove hidrogênios da parte aromática.

O composto **33** foi sintetizado com 58 % de rendimento e caracterizado por RMN ¹H e seu espectro é apresentado na figura 24.

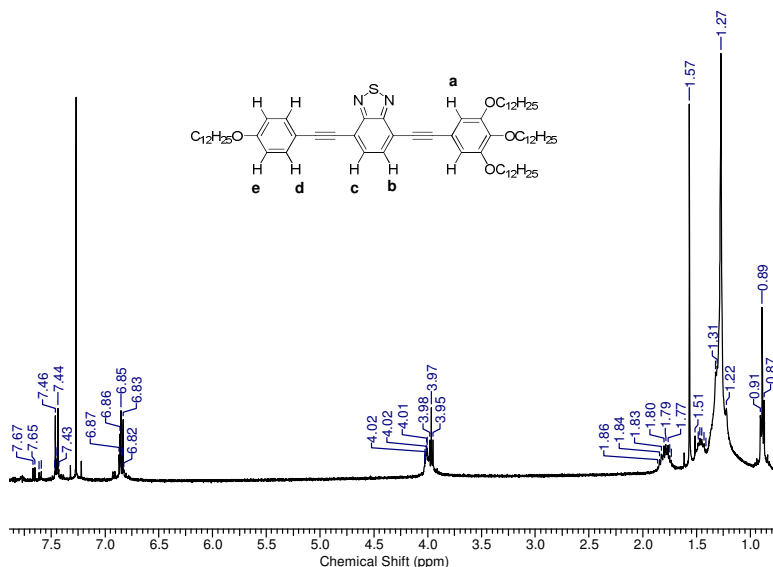


Figura 24 - Espectro de RMN ¹H do composto final **33** em clorofórmio deuterado (400 MHz).

Na região entre 0,87 – 4,02 ppm tem-se todos os hidrogênios das cadeias alifáticas. Os sinais em 0,89 ppm (hidrogênios das metilas das cadeias alquílicas) e em 3,98 ppm (hidrogênios α ao oxigênio) têm a integração das áreas dos picos referente a doze e oito hidrogênios, respectivamente. Já em 6,84 ppm tem-se um duplo dubleto referente aos hidrogênios (e) do anel aromático proveniente do alcino **13**, da parte mais afastada a unidade central. Em 6,87 ppm tem-se o singlete referente aos hidrogênios aromáticos (a) provenientes do alcino **27**. Em 7,44 ppm tem-se um duplo dubleto referente aos outros hidrogênios aromáticos (d) provenientes do alcino **13**. E, em 7,60 e 7,66 ppm, tem-se dois dubletos referentes aos hidrogênios do heterociclo 2,1,3-benzotiadiazol, sendo o primeiro referente ao hidrogênio (c) e, o segundo referente ao hidrogênio (b).

O composto final **34** não foi obtido, não sendo observada a sua formação nos espectros de RMN ¹H.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS

Todos os compostos sintetizados foram analisados através de um microscópio óptico de luz polarizada (MOLP). Os resultados obtidos estão contidos na tabela 2.

Tabela 2 - Dados referentes a análise de MOLP para os compostos finais.

Composto	Ponto de Fusão °C	MOLP
29	94,9 - 109,4 - 132,1	Birrefringente
30	85,0 – 87,4	Isotrópico
32	82,0 – 85,0	Isotrópico
33	77 – 104 / 91,3 – 80,2	Birrefringente

Dentre os compostos sintetizados foi observado que apenas os compostos **29** e **33** possuem propriedades líquido-cristalinas.

A identificação e caracterização das mesofases foi realizada através de microscopia óptica de Luz plano polarizada (MOLP) e calorimetria diferencial de varredura (DSC).

A MOLP consiste na análise direta de uma pequena quantidade do composto em questão através da observação em um microscópio óptico de luz plano polarizada, adaptado com um forno de aquecimento com temperatura controlada, de forma que, ao aquecer o sistema, as transições de fase podem ser observadas. Cada tipo de mesofase apresenta uma textura, as quais são utilizadas para identificar as mesofases através da comparação com a literatura já existente ⁽¹⁰⁾. As transições

também podem ser observadas durante o resfriamento do composto.

A calorimetria diferencial de varredura consiste na medida das energias relativas das transições químicas ou físicas (endotérmicas ou exotérmicas) através do aquecimento ou resfriamento da amostra (contida num porta-amostra).

A tabela 3 traz as informações de DSC e/ou MOLP para os compostos.

Tabela 3 - Tabela referente às análises de MOLP e DSC para os compostos **29** e **33**.

Composto	Transição	T(aquecimento) ^a	T(resfriamento) ^a
		$/(ΔH^b)$	$/(ΔH^b)$
29	Cr - SmC	MOLP: 94,9	MOLP: 83,8
	SmC – N	109,4	106,4
	N – I	132,1	123,1
33	Cr – I	MOLP: 77 - 104 DSC: 91,50 (63,67)	MOLP: 80,2 DSC: 76,74 (10,44)
	I – Col _h		MOLP: 91,3 DSC: 82,9 (56,64)

^a Temperaturas expressas em °C. ^b Valores de entalpia expressos em termos de kJmol⁻¹, sendo observados no DSC em taxas de 8 °C/min tanto no aquecimento quanto no resfriamento.

Através do aparelho de MOLP, foram tiradas algumas microfotografias das texturas apresentadas pelas mesofases dos respectivos compostos, as quais auxiliaram na caracterização do tipo de mesofase, as quais estão apresentadas na figura 25.

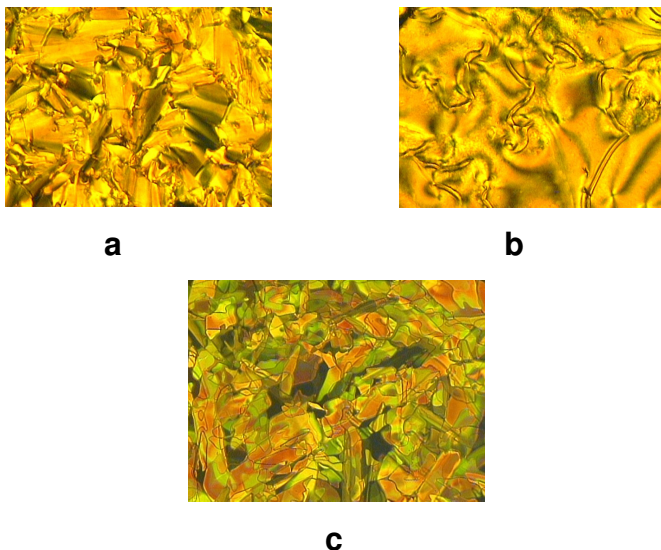


Figura 25 - Microfotografias dos compostos. **a)** textura *focal cônica leque quebrado* da mesofase SmC do composto **29** (33 x) $T = 101\text{ }^{\circ}\text{C}$ (resfriamento). **b)** textura *Schlieren fourfold* da mesofase N do composto **29** (33 x) $T = 115,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ (resfriamento). **c)** mesofase colunar hexagonal, proveniente de cristais líquidos termotrópicos hemifasmídicos policatenar do composto **33** (33 x) $T = 87,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ (resfriamento).

Como se pode observar, o composto **29** apresenta duas mesofases: uma mesofase esméctica C (com textura *focal cônica leque quebrado* entre $94,9 - 109,4\text{ }^{\circ}\text{C}$) e, uma mesofase nemática (com textura *Schlieren fourfold* entre $109,4 - 132,1\text{ }^{\circ}\text{C}$). Já o composto **33** se apresenta de forma monotrópica, apresenta o comportamento líquido-cristalino monotrópico, sendo observado apenas no resfriamento, com mesofase colunar hexagonal, típica de cristais líquidos hemifasmídicos.

Há uma tendência de formação de mesofases esmécticas para os compostos contendo o heterociclo 2,1,3-benzotiadiazol que pode ser atribuída às interações intermoleculares entre os heteroátomos do anel tiadiazol⁽⁴³⁾. As mesofases apresentadas para o composto **29** são coerentes com esta tendência, considerando-se sua estrutura molecular alongada, sendo que as mesofases esperadas seriam as de compostos do tipo calamíticos. Observa-se então que a simetria promove melhores interações intermoleculares, fazendo com que as moléculas

deste composto se alinhem de forma a organizar mesofase esmética C e nemática. Já para o composto **33**, a princípio esperar-se-ia mesofases típicas de compostos calamíticos, uma vez que o mesmo também é derivado do mesmo heterociclo, porém isso não aconteceu. O que ocorre é que a estrutura molecular deste composto assemelha-se a cristais líquidos termotrópicos do tipo hemifasmídicos ⁽⁴⁷⁾ e não calamíticos, proporcionando assim a formação de mesofases colunares. Observa-se então que a quebra na simetria pela presença de um número maior de cadeias alquílicas proporcionou novas mesofases devido a diminuição das interações intermoleculares, fazendo com que as mesmas tenham preferencialmente um empacotamento diferenciado devido as três cadeias alquílicas.

Devido a diferença na quantidade de cadeias, o composto pode estruturar-se formando colunas através da sobreposição das moléculas, conforme mostra a figura 26.

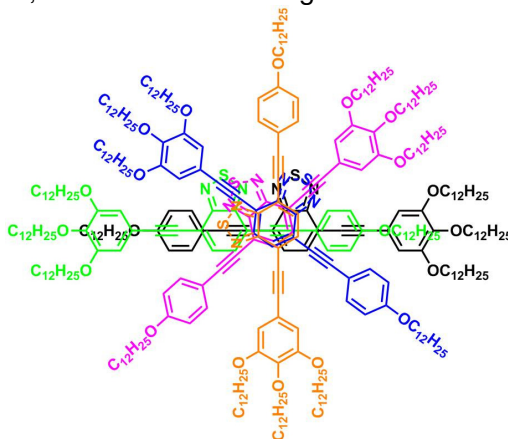


Figura 26 – Uma das possíveis formas de sobreposição das moléculas do composto **33** a fim de formarem mesofases do tipo colunares.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS

A fim de se realizar as medidas de absorção e emissão e, realizar os cálculos referentes a estas medidas, foi necessário escolher um padrão como referência para as amostras. Este padrão deve ser escolhido de forma a ter comprimento de onda

de absorção máxima muito próximo ao dos compostos em questão, para que as respectivas absorções e emissões possam ser correlacionadas. Neste caso foi escolhido o padrão 4,7-bis(feniletinil)-2,1,3-benzotiadiazol (figura 27).

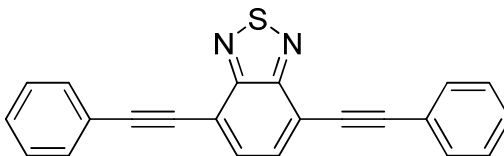


Figura 27 - 4,7-bis(feniletinil)-2,1,3-benzotiadiazol.

Uma vez escolhido o padrão, foram realizadas as análises de absorção UV-vis e Fluorescência. O respectivo espectro de absorção no UV-vis é apresentado na figura 28.

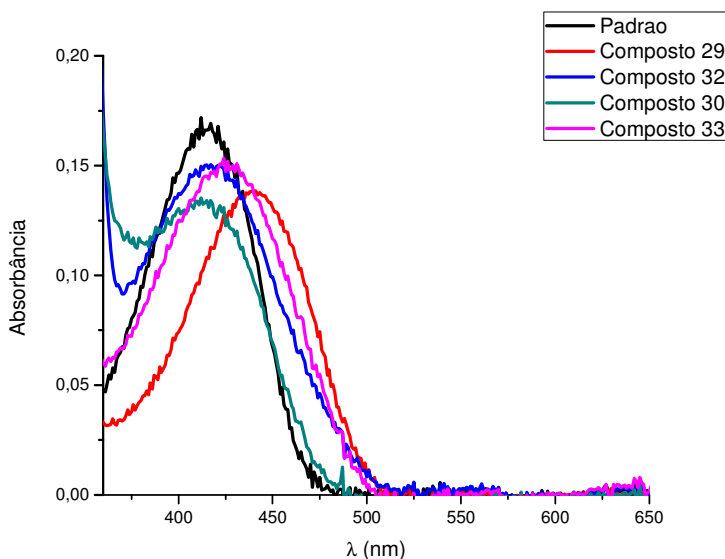


Figura 28 - Espectro de absorção UV-vis dos compostos finais **29** e **33**, em clorofórmio, com concentração igual a $1,0 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$.

De acordo com o espectro apresentado, pode-se observar que os compostos apresentaram comprimentos de onda (λ) muito próximos ao do padrão utilizado. Isso se deve a enorme semelhança entre o padrão e as amostras, uma vez que eles diferem apenas em relação ao número de cadeias existentes na molécula e, sendo estas cadeias alquílicas, não apresentam grupos cromóforos, que provocam pequenas diferenças de absorção apenas pela presença de átomos com elétrons não ligantes, como o oxigênio. Ainda pode-se observar a maior absorbância das moléculas assimétricas em relação às simétricas.

A figura 29 apresenta o espectro de emissão para os compostos sintetizados.

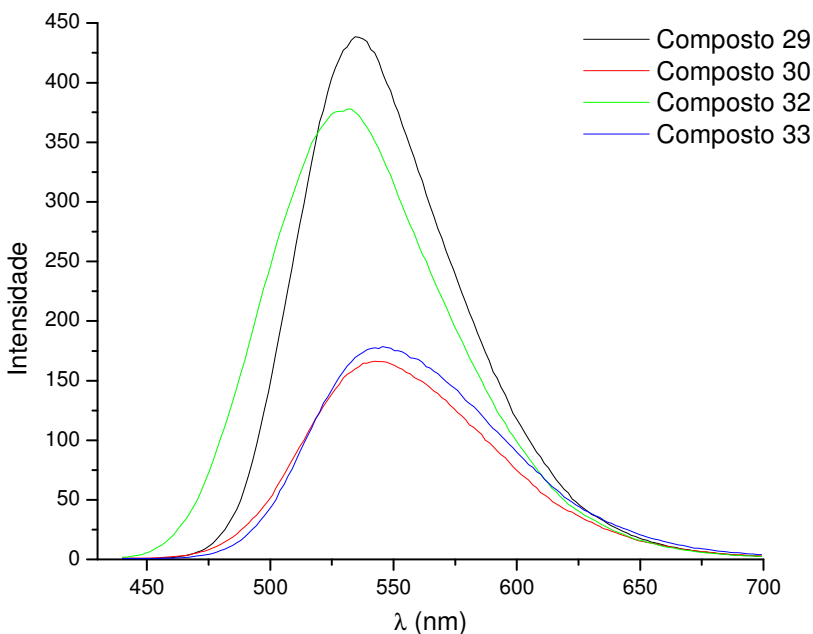


Figura 29 - Espectro de emissão dos compostos sintetizados em solução de clorofórmio através de excitação em 430 nm.

Observando o espectro de emissão pode-se verificar que os compostos emitem todos na mesma região, também afirmando sua semelhança. Ainda nota-se que os compostos que apresentam a mesma quantidade de cadeias alquílicas (**30** e **33**) apresentam emissão muito semelhante, sendo a do composto **30** levemente menor que a do composto **33**. Os compostos com menor número de cadeias alquílicas (**29** e **32**) levaram a maiores intensidades de emissão, reflexo da menor energia envolvida nas respectivas absorções.

Com todos os dados obtidos pelas análises de absorção e de emissão foi possível construir a tabela 4, com os respectivos dados espectroscópicos.

Tabela 4 - Tabela referente aos dados espectroscópicos obtidos através das análises de absorção e emissão dos compostos finais. ^a Concentração de $1,0 \times 10^{-5}$ molL⁻¹ em clorofórmio. ^b Rendimento quântico de fluorescência relativo ao padrão 4,7-bis(feniletinil)-2,1,3-benzotiadiazol.

Composto	$\lambda_{\text{abs.máx.}}$ (nm)	$\lambda_{\text{em.máx.}}$ (nm)	Stokes (nm)	ϵ (Lmol ⁻¹ cm ⁻¹) ^a	ϕ^b
29	441	534	93	15878	0,23
30	405	542	137	8824	0,11
32	424	531	107	7209	0,21
33	421	547	126	10684	0,10

Pode-se observar que os comprimentos de onda de absorção máxima encontram-se entre 405 – 441 nm, com os compostos apresentando elevados coeficientes de absortividade molar (ϵ) indicando as transições do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ dos compostos. Dentre os compostos sintetizados, o composto **29** é o que possui o maior coeficiente de absortividade molar. A diferença na quantidade de cadeias mostrou ter influência nos coeficientes de absortividade molar dos compostos, sendo que o maior valor encontra-se no composto com menor número de cadeias **29** e o menor valor para o composto com três cadeias **32**.

O deslocamento de Stokes para os compostos finais situam-se entre 93 – 126 nm, sendo uma pequena faixa devido a semelhança dos compostos.

O rendimento quântico calculado para os compostos é relativo ao padrão utilizado, uma vez que as amostras têm suas

concentrações ajustadas para apresentarem a mesma absorbância do padrão. Desta forma, os rendimentos quânticos estão na faixa de 0,10 – 0,23, sendo o menor rendimento para o composto **33** e o maior rendimento para o composto **29**.

Os rendimentos quânticos obtidos refletem diretamente a influência de um sistema *doador para substituído* na contribuição da conjugação π . Onde temos a presença de grupos *meta* em relação à ligação tripla, ocorre uma diminuição na eficiência da luminescência, enquanto que nas moléculas grupos *para* ocorre um aumento da eficiência. No caso do composto **29**, têm-se dois grupos em posição *para*, e nenhum grupo em posição *meta*, o que leva ao maior rendimento quântico. Para o composto **30**, a presença de dois grupos em posição *meta* anula o efeito doador dos grupos em posição *para*, diminuindo assim a conjugação π e consequentemente a sua eficiência. Para o composto **32**, se tem dois grupos em posição *para* para um grupo em posição *meta*. Como se tem mais grupos em *para* do que em *meta*, o sistema também tem sua eficiência aumentada. Já para o composto **33**, ocorre o mesmo que para o composto **30**, o efeito de um dos grupos anula o efeito do outro.

4 CONCLUSÃO

Quatro novas moléculas derivadas do heterociclo 2,1,3-benzotiadiazol foram sintetizadas e caracterizadas através das análises de IV e RMN ^1H . Dentre as moléculas finais, apenas duas apresentaram comportamento líquido-cristalino, sendo suas propriedades investigadas por MOLP e/ou DSC. As mesofases apresentadas são do tipo SmC, N e Col_h. A não-simetria nas moléculas finais influenciou o comportamento mesomórfico dos compostos, contribuindo para o surgimento de uma mesofase diferenciada para compostos derivados do 2,1,3-benzotiadiazol.

Todas as moléculas sintetizadas apresentam propriedades ópticas, as quais foram investigadas através de absorção no UV-vis e emissão. Os rendimentos quânticos obtidos para os respectivos compostos são bons.

A reação de Acoplamento de Sonogashira foi de fundamental importância para a síntese de todos os compostos finais e, mostrou-se eficiente para a síntese de quatro dos seis compostos planejados.

5 SEÇÃO EXPERIMENTAL

Os espectros de RMN ^1H foram obtidos em um espectrômetro Varian Mercury Plus 400 MHz, usando TMS como padrão interno. Todos os deslocamentos químicos são dados em parte por milhão (ppm) relativos ao tetrametilsilano (TMS), como padrão de referência interna. O solvente utilizado para a obtenção dos espectros de RMN foi clorofórmio deuterado (CDCl_3).

Os espectros de infravermelho (IV) foram obtidos em aparelho Perkin-Elmer, modelo 283, em pastilhas de KBr ou filmes.

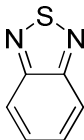
Os pontos de fusão, as temperaturas de transição e as texturas mesomórficas foram determinadas utilizando-se um microscópio de luz polarizada Olympus BX50, equipado com uma placa de aquecimento Mettler Toledo FP 82 HT Hot Stage, cuja temperatura foi controlada por um processador Mettler Toledo FP 90. As microfotografias foram obtidas utilizando uma câmara Olympus PM 30 acoplada ao microscópio.

As temperaturas de transição e os valores de ΔH foram obtidos em um calorímetro diferencial de varredura Shimadzu DSC-50.

Espectros de absorção e fluorescência foram tomados em HP UV-Vis modelo 8453 e em um Hitachi-F-4500, respectivamente a 25 °C.

Os reagentes utilizados nas sínteses dos compostos foram adquiridos comercialmente (Aldrich, Merck, Acros e Vetec) e foram utilizados sem purificações prévias. Os solventes utilizados foram empregados sem nenhuma purificação, exceto para reações que necessitaram de solventes secos. THF foi seco por destilação sob sódio metálico, mediante secagem prévia em cloreto de cálcio. Et_3N foi seca por destilação na presença de KOH. Alguns compostos finais e intermediários foram purificados através de coluna cromatográfica utilizando sílica-gel 70-230mesh (Vetec ou Macherey-Nagel) ou recristalizados em solventes de grau comercial P.A.

5.1 SÍNTESES

2,1,3-BENZOTIADIAZOL (2)

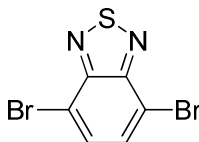
Para um balão de 1,0 L foram transferidos a *o*-fenilenodiamina (10 g; 92,47 mmol), diclorometano (300 mL) e trietilamina (51,30 mL; 370,70 mmol). A solução foi agitada até a total dissolução da diamina. Cloreto de tionila (13,14 mL; 184,94 mmol) foi adicionado gota-a-gota, lentamente. A mistura foi refluxada por 4 horas, sendo o solvente removido no rotaevaporador. Ao sólido restante foram adicionados 250 mL de água destilada, sendo o pH da mistura ajustado para 2. Mais 450 mL de água foram adicionados e a mistura foi destilada por arraste a vapor. O destilado foi extraído com diclorometano e as fases foram separadas. A fase orgânica é seca com Na₂SO₄, filtrada e concentrada no rotaevaporador.

Rendimento: 87%.

Ponto de Fusão: 43,2 -44,1 °C. (Lit.: 43,6 – 44,4 °C) ⁽⁴³⁾

IV (KBr) $\nu_{\text{max/cm}^{-1}}$: 1519, 1471, 1131, 911, 845, 809, 743.

RMN¹H: CDCl₃ δ (ppm): 7,53 (dd, 2H, *J*=3,1; 6,8 Hz); 7,97 (dd, 2H, *J*=3,3; 6,8 Hz);

4,7-DIBROMOBENZO-2,1,3-BENZOTIADIAZOL (3)

Para um balão de 3 bocas de 250mL, adaptado com um funil de adição, foram transferidos o 2,1,3-benzotriazol (4,0 g; 29,41 mmol) e HBr 48% (60 mL). À esta mistura foi adicionada,

lentamente (por um período de 3 h), uma solução contendo Br₂ (14,10 g; 88,23 mmol) em HBr 48 % (13 mL). Após completa adição, a mistura foi refluxada suavemente por 6 h. Houve formação de precipitado. A mistura foi então resfriada a temperatura ambiente e uma solução saturada de NaHSO₃ foi adicionada até que todo o excesso de bromo fosse consumido (até completa descoloração da solução). O precipitado foi filtrado e lavado com água em abundância e, posteriormente, com éter etílico gelado, sendo por último seco no dessecador.

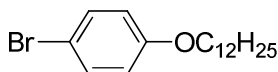
Rendimento: 83 %.

Ponto de Fusão: 187,5-188,5 °C (Lit.: 187 – 188 °C) ⁽⁴³⁾

IV (KBr): 1468, 1304, 1174, 928, 870, 832.

RMN¹H: CDCl₃ δ (ppm): 7,72 (s, 2H).

1-BROMO-4-DODECILOXIBENZENO (11)



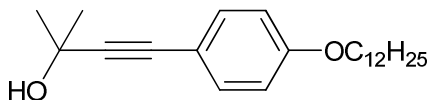
Para um balão de 250 mL foram transferidos o bromofenol (10,0 g; 57,80 mmol), a butanona (100 mL), o K₂CO₃ (15,95 g; 115,60 mmol) e o C₁₂H₂₅Br (13,88 mL; 57,80 mmol). A mistura foi refluxada durante vinte e quatro horas, filtrada em funil de Büchner e concentrada em rotaevaporador. O sólido foi recristalizado em etanol.

Rendimento: 90%.

Ponto de Fusão: 34,7-36,2 °C. (Lit.: 34 °C) ⁽⁴⁸⁾

RMN¹H: CDCl₃ δ (ppm): 7,37 (m, 2 H), 6,78 (m, 2 H), 3,92 (t, 2 H), 1,78 (qui, 2 H), 1,46 (qui, 2 H), 1,29 (m, 16 H), 0,91 (t, 3 H).

4-(4-DODECILOXIFENIL)-2-METIL-3-BUTIN-2-OL (12)



Para um balão de três bocas, sob fluxo de gás inerte, foram adicionados 1-bromo-4-dodeciloxybenzeno (2,0 g; 5,86

mmol), $\text{Et}_3\text{N}/\text{THF}$ 1:1 (60 mL), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (0,205 g; 0,293 mmol) e trifetilfosfina (0,077 g; 0,293 mmol). A mistura foi aquecida até 55 °C, temperatura na qual o CuI (0,028 g; 0,146 mmol) foi adicionado. Então, com o auxílio de um funil de adição, 2-metil-3-butin-2-ol (0,97 mL; 8,79 mmol) dissolvido em $\text{Et}_3\text{N}/\text{THF}$ 1:1 (5 mL) foi adicionado gota-a-gota à solução. A mistura foi refluxada por 6 horas (acompanhamento por cromatografia em camada delgada), filtrada em celite e concentrada em rotaevaporador. O sólido resultante foi purificado através de coluna cromatográfica em sílica-gel e hexano.

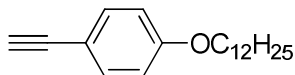
Rendimento: 58%.

Ponto de Fusão: 47,6 – 50,0 °C

IV (KBr) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3331, 2922, 2850, 1606, 1509, 1247, 1168, 834.

RMN ^1H : CDCl_3 δ : 7,34 (d, 2H, $J = 8$ Hz), 6,82 (d, 2H, $J = 8$ Hz), 3,95 (t, 2H), 2,04 (s, 1H), 1,78 (qui, 2 H), 1,46 (qui, 2 H), 1,29 (m, 16 H), 0,91 (t, 3 H).

1-DODECILOXI-4-ETINILBENZENO (13)



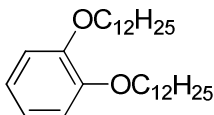
Para um balão de 100 mL foram transferidos o 4-(4-dodeciloifenil)-2-metil-3-butin-2-ol (1,163 g; 3,38 mmol), tolueno (30 mL) e NaOH (0,135 g; 3,38 mmol). Um aparelho de micro destilação foi adaptado e a mistura foi lentamente aquecida e uma mistura de 5 mL de acetona/tolueno foi destilada durante 4h. A solução é resfriada a temperatura ambiente, filtrada em celite e concentrada em rotaevaporador. O sólido resultante foi purificado através de coluna cromatográfica em sílica-gel e hexano/acetato de etila (95:5).

Rendimento: 95%

Ponto de Fusão: a 35 °C já se encontra na forma líquida.

IV (KBr) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3316, 3298, 2925, 2854, 1606, 1505, 1288, 1246, 1169, 830.

RMN ^1H : CDCl_3 δ (ppm): 7,43 (d, $J=8$ Hz, 2 H), 6,84 (d, $J=8$ Hz, 2 H), 3,96 (t, 2 H), 3,00 (s, 1 H), 1,77 (qui, 3 H), 1,62 (s, 6 H), 1,29 (s, 11 H), 0,90 (t, 3 H).

1,2-*bis*-DODECILOXIBENZENO (15)

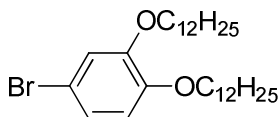
Para um balão de três bocas, sob fluxo de gás inerte, (Ar), foram transferidos 200 mL de DMF, catecol (15,0 g; 136,36 mmol), K_2CO_3 (75,20g; 545,44 mmol), KI (1,12 g; 6,8 mmol) e 1-bromododecano (74,69 mL; 299,90 mmol). A suspensão foi aquecida até aproximadamente 90 °C e mantida sob agitação por 14 h. A mistura reacional foi resfriada a temperatura ambiente e vertida em uma mistura de gelo e água (800 mL). O precipitado foi coletado em funil de Büchner e recristalizado em etanol.

Rendimento: 97%.

Ponto de Fusão: 44,8 – 46,0 °C (Literatura: 47-49 °C) ⁽⁴⁹⁾

IV: (KBr) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 2921, 2849, 1595, 1507, 1467, 1258, 1222, 1122, 741, 725.

RMN ^1H : CDCl_3 δ (ppm): 0,90(t, 6H), 1,28 (m, 32H), 1,49(q, 4H), 1,83 (q, 4H), 4,0 (t, 4H), 6,90 (m, 4H).

4-BROMO-1,2-*bis*-DODECILOXIBENZENO (16)

Para um balão de 250 mL foram transferidos o 1,2-*bis*-dodecilo-xibenzeno (10 g; 22,42 mmol), diclorometano (100 mL), NBS (4,026 g; 22,62 mmol) e sílica-gel (10 g). A mistura foi agitada a temperatura ambiente por vinte horas e filtrada. O filtrado foi extraído com diclorometano e lavado com uma solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. A fase orgânica é seca com Na_2SO_4 e concentrada no rotaevaporador. O sólido é recristalizado em etanol.

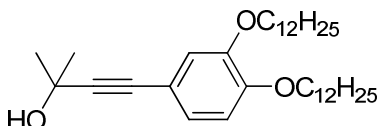
Rendimento: 73 %.

Ponto de Fusão: 48,3-50,4 °C (Literatura: 47 °C) ⁽⁵⁰⁾

IV: (KBr) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 2921, 2848, 1507, 1466, 1257, 1218, 1134, 802, 723

RMN ^1H : CDCl_3 δ (ppm): 6,99 (m, 2 H), 6,74 (d, 1 H), 3,97 (m, 4 H), 1,81 (m, 4 H), 1,46 (s, 4H), 1,28 (s, 32 H), 0,90 (t, 6 H).

4-(3,4-*bis*(DODECILOXIFENIL))-2-METIL-3-BUTIN-2-OL (17)



Para um balão de três bocas, sob fluxo de gás argônio, foram transferidos o 4-bromo-1,2-*bis*-dodeciloxybenzeno (2,0 g; 3,80 mmol), $\text{Et}_3\text{N}/\text{THF}$ 1:1 (100 mL), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (0,133 g; 0,19 mmol) e trifenilfosfina (0,050 g; 0,19 mmol). A mistura foi aquecida até 55 °C, temperatura na qual o CuI (0,019 g; 0,10 mmol) foi adicionado. Então, com o auxílio de um funil de adição, 2-metil-3-butin-2-ol (0,63 mL; 5,70 mmol) dissolvido em $\text{Et}_3\text{N}/\text{THF}$ 1:1 (5 mL) foi adicionado gota-a-gota à solução. A mistura foi refluxada por 6 horas (acompanhamento por cromatografia em camada delgada), filtrada em celite e concentrada em rotaevaporador. O sólido resultante foi purificado através de coluna cromatográfica em sílica-gel e hexano.

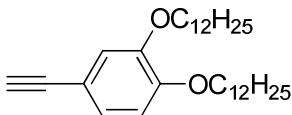
Rendimento: 63 %.

Ponto de Fusão: 62,1 – 64,5 °C.

IV: (KBr) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3287, 2919, 2849, 1597, 1515, 1468, 1415, 1246, 1213, 1132, 854, 815, 721

RMN ^1H : CDCl_3 δ (ppm): 6,97 (dd, $J=8,4$ e $1,76\text{Hz}$, 1H), 6,92 (d, $J=1,76\text{Hz}$, 1H), 6,77 (d, $J=8,4\text{Hz}$, 1H), 3,97 (m, 4H), 1,80 (q, 4H), 1,61 (s, 6H), 1,45(q, 4H), 1,26 (m, 32H), 0,88 (t, 6H).

1,2-*bis*(DODECILOXI)-5-ETINILBENZENO (18)



Para um balão de 100 mL foram transferidos o 4-(3,4-*bis*(dodeciloifenil))-2-metil-3-butin-2ol (1,930 g; 3,65 mmol), tolueno (30 mL) e NaOH (0,146 g; 3,65 mmol). Um aparelho de micro destilação foi adaptado e a mistura foi lentamente aquecida, onde uma mistura de 5 mL de acetona/tolueno foi destilada durante 4h. A solução é resfriada a temperatura ambiente, filtrada em celite e concentrada em rotaevaporador. O sólido resultante foi purificado através de coluna cromatográfica em sílica-gel e hexano puro.

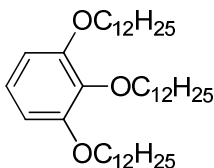
Rendimento: 45 %

Ponto de Fusão: 40,2 – 41, 7 °C

IV (KBr) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 329, 2924, 2848, 2103, 1597, 1513, 1465, 1414, 1321, 1264, 1238, 1136, 1072, 847.

RMN ^1H : (CDCl_3) δ (ppm): 7,06 (dd, 1H, $J = 8,4$ Hz e 1,95 Hz), 7,00 (d, 1H, $J = 1,95$ Hz), 6,80 (d, 1H, $J = 8,4$ Hz), 3,99 (m, 4H), 2,99 (s, 1H), 1,81 (q, 4H), 1,46 (q, 4H), 1,26 (m, 32H), 0,88 (t, 6H).

1,2,3-TRISDODECILOXIBENZENO (20)



Para um balão de três bocas de 1 L, foram transferidos sob fluxo de gás inerte, DMF (300 mL) e pirogalol (20 g; 158,72 mmol). A mistura foi purgada com gás inerte (Argônio) por cerca de trinta minutos. Então, K_2CO_3 (141,92 g; 1028,40 mmol) foi adicionado. A mistura é novamente purgada com gás inerte por cerca de trinta minutos. Finalmente, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{Br}$ (118 mL; 492,032 mmol) também é adicionado a mistura, a qual é agitada sob fluxo de argônio por dezesseis horas, resfriada e filtrada. O filtrado é vertido em água e gelo, extraído com diclorometano, seco com Na_2SO_4 e concentrado no rotaevaporador. O produto resultante é um óleo, o qual se solidifica a temperatura ambiente, sendo

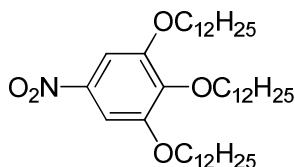
então macerado em metanol e filtrado. O sólido é purificado através de recristalização em isopropanol.

Rendimento: 99%.

Ponto de Fusão: 38,2-39,0 °C

RMN ¹H: (CDCl₃) δ (ppm): 6,92 (t, *J*=8,4 Hz, 1H), 6,53 (d, *J*=8,4Hz, 2H), 3,95 (m, 6H), 1,76 (m, 6H), 1,46 (m, 6H), 1,26 (m, 48H), 0,88 (t, 9H).

3,4,5-*tris*(DODECILOXI)-1-NITROBENZENO (21)



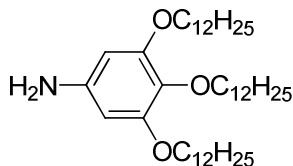
Para um balão de 100 m L foram transferidos o 1,2,3-*tris*(dodeciloxi)benzeno (10,0 g; 15,85 mmol), diclorometano (21 mL) e NaNO₂ (5,52 g; 79,98 mmol) dissolvido em água (2 mL). A mistura é agitada por alguns minutos, onde então HNO₃ (4,36 mL) são adicionados gota-a-gota lentamente. A mistura é então agitada por cerca de cinco horas. Água foi adicionada a mistura, sendo as fases separadas. A fase orgânica foi lavada com água e solução saturada de NaCl, seca com Na₂SO₄ e concentrada em rotaevaporador. Então, diclorometano (20 mL) foi acrescentado e a mistura foi vertida e agitada em metanol gelado, sendo filtrada e seca no dessecador.

Rendimento: 60%.

Ponto de Fusão: 54,3-55,1 °C

IV: (KBr) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 2923, 2855, 1616, 1524, 1494, 1467, 1389, 1338, 1215, 1118, 853, 737.

RMN ¹H: (CDCl₃) δ (ppm): 7,48 (s, 2 H), 4,05 (m, 6 H), 1,75 (m, 6 H), 1,49 (m, 6 H), 1,27 (m, 48 H), 0,89 (t, 9 H).

3,4,5-*tris*-DODECILOXIANILINA (22)

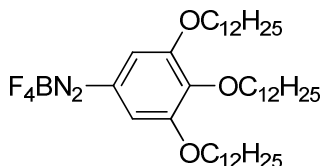
O composto 3,4,5-*tris*(dodeciloxi)-1-nitrobenzeno (5,465 g; 9,23 mmol) foi dissolvido em THF (30 mL). Então, Pd/C 10 % foi adicionado e a mistura é reduzida cataliticamente em um hidrogenador.

Rendimento: 97%.

Ponto de Fusão: 70,7-72,1 °C.

IV: (KBr) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3416, 3337, 2919, 2850, 1599, 1508, 1468, 1458, 1242, 1133, 1113, 813

RMN ^1H : 5,92 (s, 2 H), 3,91 (t, 4 H, $J = 8$ Hz), 3,85 (t, 2 H, $J = 8$ Hz), 3,46 (s, 2H), 1,76 (m, 6 H), 1,44 (m, 6 H), 1,27 (m, 48 H), 0,89 (t, 9 H).

TETRAFLUORBORATO DE 3,4,5-*tris*(DODECILOXI)BENZENODIAZÔNIO (23)

Para um béquer de 100 mL foram transferidos a 3,4,5-*tris*(dodeciloxi)anilina (10,390 g; 16,08 mmol), diclorometano (180 mL) e THF (87 mL). Com o auxílio de uma pipeta Pasteur, HBF_4 (14 mL) é adicionado lentamente. A mistura é agitada por cerca de dez minutos e resfriada em banho de gelo (10-15 °C). O NaNO_2 (1,70 g; 32,08 mmol) é dissolvido em um mínimo de água e adicionado lentamente a solução, a qual é agitada por mais vinte minutos e resfriada a 5 °C. Éter etílico (13,4 mL) é adicionado. Forma-se um precipitado, o qual é filtrado e lavado

com uma mistura de metanol/éter 1:1 gelado (40 mL) e seco ao ar. O sólido é mantido em refrigerador, porém é bastante estável.

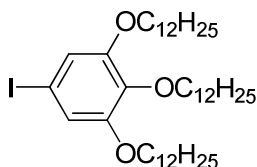
Rendimento: 87%.

Ponto de Fusão: 92,4 – 93,2 °C

IV: 2919, 2850, 2273, 1588, 1467, 1325, 1251, 1126, 1027

RMN ¹H: (CDCl₃) δ: 7,86 (s, 2H), 4,35 (t, *J* = 6,4 Hz, 2H), 4,07 (t, *J* = 6,4 Hz, 4H), 1,78 (m, 6H), 1,45 (m, 6H), 1,26 (m, 48H), 0,88 (t, 9H).

1,2,3-*tris*(DODECILOXI)-5-IODOBENZENO (24)



Para um balão de 100 mL foram transferidos, sob fluxo de argônio, o sal de diazônio **23** (0,853 g; 1,29 mmol) e clorofórmio (13 mL). Em seguida, foi adicionado I₂ (1,30 g; 5,11 mmol), o éter coroa 18-coroa-6 (0,017 g; 0,0645 mmol) e CH₃COONa (2,12 g; 25,8 mmol). A mistura foi agitada a temperatura ambiente por cerca de seis horas, filtrada e lavada com clorofórmio. As fases foram separadas, sendo a fase orgânica lavada com solução saturada de NaHSO₃ (2 x 50 mL), seca com Na₂SO₄ e concentrada em rotaevaporador, fornecendo um óleo que solidifica lentamente a temperatura ambiente. O sólido foi purificado através de coluna cromatográfica em sílica-gel em hexano/acetato de etila 90:10.

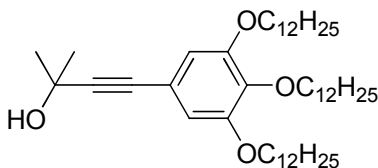
Rendimento: 78%.

Ponto de Fusão: 40,8-43,1 °C

IV: (KBr) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 2918, 2848, 1580, 1497, 1467, 1417, 1379, 1224, 1118, 801

RMN ¹H: (CDCl₃) δ (ppm): 6,84 (s, 2H), 3,90 (m, 6H), 1,76 (m, 6H), 1,45 (m, 6H), 1,26 (m, 48H), 0,88 (t, 9H).

2-METIL-4-(3,4,5-*tris*(DODECILOXIFENIL))BUT-3-IN-2-OL (25)



Para um balão de três bocas de 500 mL, sob fluxo de argônio, foram transferidos Et_3N seca (200 mL), 1,2,3-trisdodeciloxi-5-iodobenzeno (12,52 g; 16,56 mmol), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (0,115 g; 0,165 mmol), CuI (15,60 mg; 0,082 mmol) e trifenilfosfina (43 mg; 0,165 mmol). A mistura foi agitada e aquecida até atingir a temperatura de 55 °C. Então, com o auxílio de um funil de adição, foi adicionado 2-metil-3-butin-2-ol (2,42 mL; 24,84 mmol) dissolvido em 5 mL de Et_3N . A mistura é então refluxada por cerca de quatro horas, resfriada a temperatura ambiente e filtrada em celite. O solvente é evaporado em rotaevaporador e, o sólido resultante é purificado em coluna cromatográfica em sílica-gel e hexano/acetato de etila (90:10).

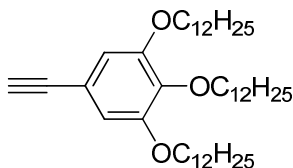
Rendimento: 84 %.

p. f.: 62,3 – 64,2 °C.

IV (KBr) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3328, 2920, 2850, 1577, 1502, 1467, 1237, 1121, 828.

RMN ^1H : 6,62 (s, 2 H), 3,95 (t, 6 H), 2,05 (s, 1H), 1,76 (m, 6 H), 1,62 (s, 6 H), 1,46 (m, 6 H), 1,27 (m, 48 H), 0,89 (t, 9 H).

1,2,3-tris(DODECILOXI)-5-ETINILBENZENO (26)



Para um balão de 100 mL foram transferidos 60 mL de tolueno e 4-(3,4,5-trisdodeciloifenil)-2-metil-3-butin-2-ol (4,0 g; 5,61 mmol). Sob agitação, foi transferido NaOH (0,224 g; 5,61 mmol). Um aparelho de microdestilação foi adaptado ao balão. A mistura foi lentamente aquecida e, uma mistura de tolueno e acetona foi coletada durante três horas e meia. A solução foi

então resfriada a temperatura ambiente, filtrada em celite e concentrada em rotaevaporador. O sólido resultante é purificado através de coluna cromatográfica em sílica-gel e hexano/acetato de etila (95:5).

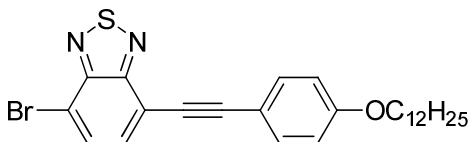
Rendimento: 87 %.

p. f.: 48,1 – 49,7 °C.

IV: (KBr) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3277, 2916, 2848, 1579, 1501, 1470, 1425, 1332, 1241, 1127, 945, 823.

RMN ^1H : (CDCl_3) δ (ppm): 6,69 (s, 2 H), 3,95 (dt, 6 H), 2,99 (s, 1 H), 1,78 (m, 6 H), 1,46 (m, 6 H), 1,27 (m, 48 H), 0,88 (t, 9 H).

4-BROMO-7-((4-DODECILOXI)FENILETINIL)-2,1,3-BENZOTIADIAZOL (27)

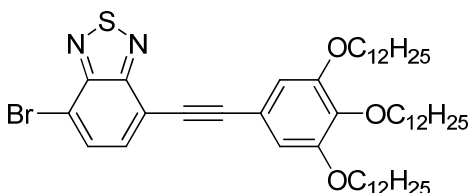


Para um balão de três bocas, sob fluxo de gás inerte (Ar), foram transferidos o 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol (1,940 g; 6,60 mmol), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (0,077 g; 0,11 mmol), PPh_3 (0,029 g; 0,11 mmol) e CuI (0,0105 g; 0,055 mmol) em Et_3N . O sistema foi aquecido até 55 °C, onde então o 1-dodeciloxi-4-etinilbenzeno (5,670g; 19,8 mmol) foi adicionado, dissolvido em 5 mL Et_3N , gota-a-gota. A mistura é então refluxada por cerca de quatro horas, resfriada a temperatura ambiente e filtrada em celite. O solvente é evaporado em rotaevaporador e, o sólido resultante é recristalizado em acetonitrila, fornecendo o composto desejado com 76 % de rendimento.

p. f.: 72,1 – 73,4 °C.

RMN ^1H : (CDCl_3) δ (ppm): 7,78 (d, 1 H, $J = 7,6$ Hz), 7,59 (d, 1 H, $J = 7,6$ Hz), 7,56 (d, 2 H, $J = 8,4$ Hz), 6,88 (d, 2 H, $J = 8,4$ Hz), 3,96 (t, 2 H), 1,78 (q, 3 H), 1,43 (q, 6 H), 1,26 (m, 11 H), 0,87 (t, 3 H).

4-BROMO-7-((3,4,5-tris(DODECILOXI)FENILETINIL)BENZO[C]1,2,5-TIADIAZOL (28)

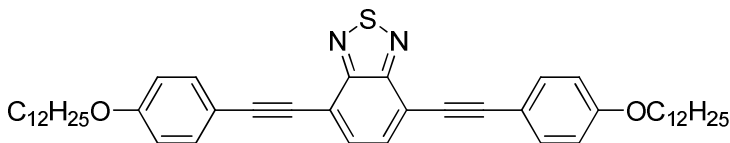


Para um balão de três bocas, sob fluxo de gás inerte (Ar), foram transferidos o 4,7-dibromo-2,1,3-benzotriazol (1,350 g; 4,59 mmol), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (0,054 g; 0,0765 mmol), PPh_3 (0,0200 g; 0,0765 mmol) e CuI (0,0073 g; 0,0383 mmol) em Et_3N (50 mL). O sistema foi aquecido até 55 °C, onde então o 3,4,5-trisdodeciloxi-4-etinilbenzeno (1,000g; 1,53 mmol) foi adicionado, dissolvido em 5 mL Et_3N , gota-a-gota. A mistura é então refluxada por cerca de quatro horas, resfriada a temperatura ambiente e filtrada em celite. O solvente é evaporado em rotaevaporador e, o sólido resultante é recristalizado em acetonitrila, fornecendo o composto desejado com 82 % de rendimento.

p. f.: 83,2 – 84,5 °C.

RMN ^1H : (CDCl_3) δ (ppm): 7,85 (d, $J=8$ Hz, 1 H), 7,66 (d, $J=8$ Hz, 1 H), 6,86 (s, 2 H), 3,96 (t, 6 H), 1,78 (m, 6 H), 1,46 (m, 6 H), 1,27 (m, 48 H), 0,88 (t, 9 H).

4,7-bis((4-DODECILOXI)FENILETINIL)-2,1,3-BENZOTRIADIAZOL (29)

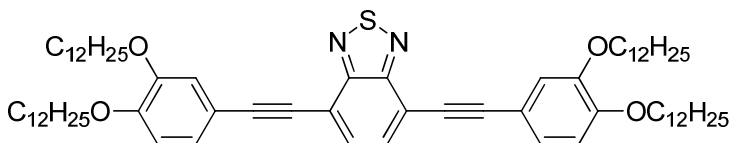


Para um balão de três bocas, sob fluxo de gás inerte, foram adicionados o 4,7-dibromo-2,1,3-benzotriazol (0,171 g; 0,583 mmol), Et_3N (50 mL), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (0,0204; 0,0292 mmol) e trifenilfosfina (0,077 g; 0,0292 mmol). A mistura foi aquecida até 55 °C, temperatura na qual o CuI (0,028 g; 0,146 mmol) foi adicionado. Então, com o auxílio de um funil de adição, o 1-dodeciloxi-4-feniletinilbenzeno (0,500 g; 1,75 mmol) dissolvido

em Et₃N (5 mL) foi adicionado gota-a-gota à solução. A mistura foi refluxada por 6 horas (acompanhamento por cromatografia em camada delgada), filtrada em celite e concentrada em rotaevaporador. O sólido resultante foi purificado através de recristalização em acetonitrila, fornecendo o composto desejado com 60 % de rendimento.

RMN ¹H: (CDCl₃) δ (ppm): 7,60 (d, 1 H), 7,44 (d, 1 H), 6,84 (s, 2 H), 3,98 (t, 2 H), 1,78 (m, 6 H), 1,46 (m, 6 H), 1,27 (m, 48 H), 0,89 (t, 9 H).

4,7-bis((3,4-bis(DODECILOXI)FENILETINIL)BENZO[c][1,2,5]TIADIAZOL (30)

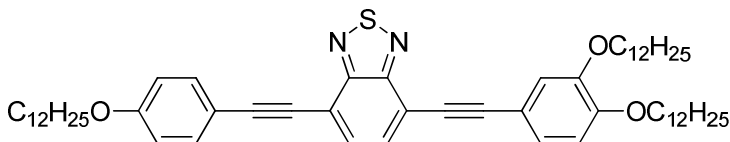


Para um balão de três bocas, sob fluxo de gás inerte, foram adicionados o 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol (0,124 g; 0,423 mmol), Et₃N (50 mL), PdCl₂(PPh₃)₂ (0,0147 g; 0,021 mmol) e trifenilfosfina (0,006 g; 0,021 mmol). A mistura foi aquecida até 55 °C, temperatura na qual o CuI (0,0020 g; 0,0105 mmol) foi adicionado. Então, com o auxílio de um funil de adição, o 1,2-bisdodeciloxietinilbenzeno (0,598 g; 1,27 mmol) dissolvido em Et₃N (5 mL) foi adicionado gota-a-gota à solução. A mistura foi refluxada por 6 horas (acompanhamento por cromatografia em camada delgada), filtrada em celite e concentrada em rotaevaporador. O sólido resultante foi recristalizado em acetonitrila fornecendo o composto desejado com 40 % de rendimento.

p.f.: 85 – 87,4 °C

RMN ¹H: (CDCl₃) δ (ppm): 6,80 – 7,70 (m, 8 H), 3,99 (m, 4H), 2,99 (s, 1H), 1,81 (q, 4H), 1,46 (q, 4H), 1,26 (m, 32H), 0,88 (t, 6H).

4-((3,4-bis(DODECILOXI)FENILETINIL)7-((4-(DODECILOXI)FENILETINIL)BENZO[c][1,2,5]TIADIAZOL (32)

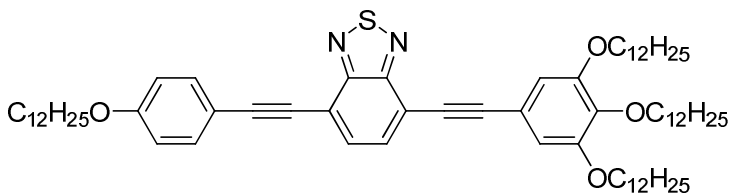


Para um balão de três bocas, sob fluxo de gás inerte, foram adicionados o Composto **27** (0,175 g; 0,350 mmol), Et₃N (50 mL), PdCl₂(PPh₃)₂ (0,0122 g; 0,0175 mmol) e trifenilfosfina (0,0046 g; 0,0175 mmol). A mistura foi aquecida até 55 °C, temperatura na qual o CuI (0,00167 g; 0,00875 mmol) foi adicionado. Então, com o auxílio de um funil de adição, o 1,2-bisdodeciloxietinilbenzeno (0,320 g; 0,700 mmol) dissolvido em Et₃N (5 mL) foi adicionado gota-a-gota à solução. A mistura foi refluxada por 6 horas (acompanhamento por cromatografia em camada delgada), filtrada em celite e concentrada em rotaevaporador. O sólido resultante foi recristalizado em acetonitrila fornecendo o composto desejado com 48 % de rendimento.

p.f.: 82 – 85 °C.

RMN ¹H: (CDCl₃) δ (ppm): 6,76 – 7,68 (m, 9 H), 3,99 (m, 4H), 1,81 (q, 4H), 1,46 (q, 4H), 1,26 (m, 32H), 0,88 (t, 6H).

4-((4-(DODECILOXI)FENILETINIL)-7-((3,4,5-tris(DODECILOXI)FENILETINIL)-2,1,3-BENZOTIADIAZOL (33)



Para um balão de três bocas, sob fluxo de gás inerte, foram adicionados o composto **27** (0,200 g; 0,229 mmol), Et₃N (50 mL), PdCl₂(PPh₃)₂ (0,0102 g; 0,0291 mmol) e trifenilfosfina (0,0038 g; 0,0291 mmol). A mistura foi aquecida até 55 °C,

temperatura na qual o CuI (0,0014 g; 0,0146 mmol) foi adicionado. Então, com o auxílio de um funil de adição, o 1,2,3-*tris*(dodeciloxi)-5-etinilbenzeno (0,099 g; 0,344 mmol) dissolvido em Et_3N (5 mL) foi adicionado gota-a-gota à solução. A mistura foi refluxada por 6 horas (acompanhamento por cromatografia em camada delgada), filtrada em celite e concentrada em rotaevaporador. O sólido resultante foi recristalizado em acetonitrila fornecendo o composto desejado com 58 % de rendimento.

RMN ^1H : (CDCl_3) δ (ppm): 7,66 (d, 1 H), 7,60 (d, 1 H), 7,44 (dd, 2 H), 6,87 (s, 2 H), 6,84 (dd, 2H), 4,01 (m, 8 H), 1,84 (m, 9 H), 1,79 (12 H), 1,27 (m, 59 H), 0,89 (t, 12 H).

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. **VIEIRA, A. A., et al.** Luminescent 2,1,3-benzothiadiazole-based liquid crystalline compounds. *Journal of Molecular Structure*. 2008, Vol. 875, pp. 364 - 371.
2. **SMIT, W. A., BOCHKOV, A. F. e CAPLE, R.** *Organic Synthesis - The Science Behind the Art*. Londres : The Royal Society of Chemistry, 1998.
3. **CURRAN, D. P.** Strategy-Level Separations in Organic Synthesis: From Planning to Practice. *Angew. Chem. Int. Ed.* 1998, Vol. 37, pp. 1174-1196.
4. **CHEN, A., et al.** Tetrahedron. *L-Threonine-catalysed Asymmetric α -Hydroxymethylation of Cyclohexanone: Application to the synthesis of Pharmaceutical Compounds and Natural Products*. 2010, Vol. 66, pp. 1489 - 1495.
5. **TEOTONIO, E.E.S., et al.** Novel Electroluminescent Devices Containing Eu^{3+} -(2-acyl-1,3-indandionate) Complexes with TPPO Ligand. *Optical Materials*. 2009', Vol. 32, pp. 345-349.
6. **SHIN, J., et al.** Preparation of Silica/perfluoroalkyl Methacrylate Polymer Inorganic/organic Particles in Supercritical Carbon Dioxide. *Colloid Polym. Sci.* 2010, Vol. 288, pp. 63 - 72.
7. **CAHN, R. W.** *The Coming of Materials Science*. Kidlington, UK : Elsevier Science Ltd, 2001.
8. **DIRING, S.; CAMEREL, F.; DONNIO, B.; DINTZER, T.; TOFFANIN, S.; CAPELLI, R.; MUCCINI, M.;**

RAYMOND, Z. Luminescent Ethynyl-Pyrene Liquid Crystals and Gels for Optoelectronic Devices. *Journal of American Chemical Society*. 2009, Vol. 131, pp. 18177-18185.

9. **DUTCHER, J. R.; MARANOGONI, A. G.** *Soft Materials - Structure and Dynamics*. New York : Marcel Dekker, 2005.

10. **DIERKING, Ingo.** *Textures of Liquid Crystals*. Weinheim : WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA , 2003.

11. **KUMAR; BISOYI, H. K.; SANDEEP.** Discotic nematic liquid crystals: science and technology. *Chem. Soc. Rev.* 2010, Vol. 39, pp. 264-285.

12. **CHANDRASEKHAR, S.** *Liquid Crystals, Second Edition*. Cambridge, UK : Cambridge University Press, 1992.

13. **MERLO, A. A., GALLARDO, H. e TAYLOR, T. R.** Cristais Líquidos Ferroelétricos – Uma Abordagem Sintética. *Química Nova*. 2001, Vols. 24, 3.

14. **KROWCZYNSKI, A.; TRZCINSKA, K.; GORECKA, E.; POCIECHA, D.** How simple can a thermotropic mesogenic molecule be? Supramolecular layers through a network of hydrogen bonds. *Liquid Crystals*. 2008, Vols. 35, 2, pp. 143-147.

15. **HUDSON, S. A. e MAITLIS, P. M.** Calamitic Metallomesogens: Metal-Containing Liquid Crystals with Rodlike Shapes. *Chem. Rev.* 1993, Vol. 93, pp. 861 - 885.

16. **CHANDRASEKHAR,S.; MADHUSUDANA, N. V..** Liquid Crystals. *Ann. Rev. Mater. Sci.* 1980, Vol. 10, pp. 133-155.
17. **LI, D.; FUJIKAWA, D.; Yoshimura, T.; UOTA, M.; SAKAI, G.; KIJIMA, T.** Additive-stabilized Hexagonally Ordered Mixed Lyotropic Liquid Crystal. *Journal of Molecular Liquids*. 2008, Vol. 138, pp. 113 - 119.
18. **MEIER, G., SACKMANN, E. e GRABMAIER, J. G.** *Applications of Liquid Crystals*. 1. 1975.
19. **MURTHY, N. S, et al.** X-ray diffraction evidence for the formation of a discotic phase during graphitization. *Carbon*. 2001, Vols. 39, 809-813.
20. **CRISTIANO, R., et al.** Synthesis and Characterization of Luminescent Hockey Stick-shaped Liquid Crystalline Compounds. *Liquid Crystals*. 2006, Vol. 33, pp. 381 - 390.
21. **DINGEMANS, T. J., MURTHY, N. S. e SAMULSKI, E. T.** Javelin-, Hockey Stick-, and Boomerang-Shaped Liquid Crystals. Structural Variations on p-Quinquephenyl. *J. Phys. Chem. B*. 2001, Vol. 105, pp. 8845 - 8860.
22. **PELZL, G., DIELE, S. e WEISSFLOG, W.** Banana-Shaped Compounds - A New Field of Liquid Crystals. *Adv. Mater.* 1999, Vol. 11, 9, pp. 707 - 724.
23. **THOTE, A. J. e GUPTA, R. B.** Hydrogen-Bonding Effects in Liquid Crystals for Application to LCDs. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003, Vol. 42, pp. 1129 - 1136.

24. **CLARK, S., et al.** The First Uranium Based Liquid Crystals. Uranyl Metallomesogens from b-Diketone and Tropolone Ligands. *Inorg. Chem. Comm.* 2002, Vol. 5, pp. 249 - 251.
25. **CRISTIANO, R., et al.** Synthesis and optical/thermal properties of low molecular mass V-shaped materials based on 2,3-dicyanopyrazine. *Tetrahedron.* 2007, Vol. 63, pp. 2851 - 2858.
26. **IMRIE, C. T. e HENDERSON, P. A.** Liquid Crystal Dimers and Oligomers. *Current Opinion in Colloid and Interface Science.* 2002, Vol. 7, pp. 298 - 311.
27. **McCUBBIN, J. A., et al.** Directed Metalation Route to Ferroelectric Liquid Crystals with a Chiral Fluorenol Core: The Effect of Restricted Rotation on Polar Order. *J. Am. Chem. Soc.* 2004, Vol. 126, pp. 1161 - 1167.
28. **Palfy-Muhoray, P.** Orientationally Ordered Soft Matter: The Diverse World of Liquid Crystals. *electronic-Liquid Crystal Communications.* 26 de August de 2007.
29. **LAKOWICZ, Joseph R.** *Principles of Fluorescence Spectroscopy.* Singapore : Springer, 2006.
30. **VALEUR, B.** *Molecular Fluorescence: Principles and Applications.* Weinheim : Wiley-VCH, 2001.
31. **ZHANG, J., et al.** Photoluminescence and Electronic Interaction of Anthracene Derivatives Adsorbed on Sidewalls of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Nano Lett.* 3, 2003, Vol. 3, pp. 403 - 407.

32. **OU, B., HAMPSCH-WOODILL, M. e PRIOR, R. L.** Development and Validation of an Improved Oxygen Radical Absorbance Capacity Assay Using Fluorescein as the Fluorescent Probe. *J. Agric. Food Chem.* 2001, Vol. 49, pp. 4619 - 4626.
33. **GALLARDO, H., et al.** Synthesis, Crystal Structure and Luminescent Properties of New tris-b-Diketonate Eu(III) Complex with Thiadiazolophenanthroline Derivative Ligand. *Inorg. Chem. Comm.* . 2008, Vol. 11, pp. 1292 - 1296.
34. **CRISTIANO, R.** Tese de Doutorado. *Materiais Moleculares Funcionais Contendo N-Heterociclos: Síntese e Estudo de Suas Propriedades Ópticas e Térmicas.* s.l. : UFSC, 2008.
35. **SONOGASHIRA, K., TOHDA, Y. e HAGIHARA, N.** A Convenient Synthesis of Acetylenes: Catalytic Substitutions of Acetylenic Hydrogen with Bromoalkenes, Iodoarenes and Bromopyridines. *Tet. Lett.* 1975, Vol. 16, pp. 4467 - 4470.
36. **CHINCHILLA, R. e NÁJERA, C.** The Sonogashira Reaction: A Booming Methodology in Synthetic Organic Chemistry. *Chem. Rev.* 2007, Vol. 107, pp. 874 - 922.
37. **LI, L., et al.** A mild copper-mediated Glaser-type coupling reaction under the novel CuI/NBS/DIPEA promoting system. *Tet. Lett.* 2009, Vol. 50, pp. 4033 - 4036.
38. **GUAN, J. T., et al.** Copper-free PdCl₂/PPh₃-catalyzed Sonogashira Coupling Reaction of Aryl

Bromides with Terminal Alkynes in Water. *Tet. Lett.* 2007, Vol. 48, pp. 7129 - 7133.

39. **CONTE, G.** Síntese e Caracterização de Materiais Funcionais Contendo Tiadiazol: Materiais Mesomórficos e Complexos de Lantanídeos. *Tese de Doutorado*. Florianópolis : UFSC, 2009.

40. **SCHLOSSER, M. (Editor).** *Organometallics in Synthesis: A Manual*. . s.l. : John Wiley & Sons Inc., 1994.

41. **YANG, Z. -X. e QIN, H.- L.** Regioselective Synthesis of 1,2,3-Triazole Derivatives via 1,3-Dipolar Cycloaddition Reactions in Water. *Chem. Commun.* 2003, pp. 2450 - 2451.

42. **NALWA, H. S.** *Supramolecular Photosensitive and Electroactive Materials*. San Diego, CA : Academic Press, 2001.

43. **NETO, B. A. S., et al.** Photophysical and Electrochemical Properties of p-Extended Molecular 2,1,3-benzothiadiazoles. *Tetrahedron* . 2005, Vol. 61, pp. 10975 - 10982.

44. **BAGRYANSKAYA, I. Y., et al.** Molecular Structure and Properties of N,N'-Disulfinyl-1,2-diaminobenzene. *Russian Journal of General Chemistry*. 7, 2001, Vol. 71, pp. 1050 - 1054.

45. **PESIN, V. G., KHALETSKY, A. M. e CHZHI-CHZHUN, C.** Chemistry of 2,1,3-thiadiazole IV. Chlorination and Bromination of Benzo-2,1,3-thiadiazole.

Journal of General Chemistry (USSR), Engl. Trans. 1957, Vol. 27, pp. 1648 - 1653.

46. **KITAMURA, C., et al.** Synthesis and Properties of a New Ethyne-linked Donor/acceptor Pentamer. *Tet. Lett.* 2002, Vol. 43, pp. 3373 - 3376.

47. **NOËL, C., et al.** Definitions of Basic Terms Relating to Low-Molar-Mass and Polymer Liquid Crystals. *Pure Appl. Chem.* 2001, Vol. 73, pp. 845 - 895.

48. **ARTAL, M. C., et al.** Synthesis and Mesogenic Properties of Novel Board-like Liquid Crystals. *J. Mater. Chem.* 2001, Vol. 11, pp. 2801 - 2807.

49. **YELAMAGGAD, C. V., et al.** A New Class of Discotic Mesogens Derived from Tris(N-salicylideneaniline)s Existing in C_{3h} and C_s Keto-Enamine Forms. *J. Org. Chem.* 2007, Vol. 72, 22, pp. 8308 - 8318.

50. **KALLER, M., et al.** Columnar Mesophases Controlled by Counterions in Potassium Complexes of Dibenzo[18]crown-6 Derivatives. *Chem. Eur. J.* 2009, Vol. 15, pp. 9530 - 9542.

51. **RONDA, Cees.** *Luminescence: From Theory to Applications.* Weinheim : WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008.

52. **SOLDERA, A.; BEAUDOIN, M.; O'BRIEN, G.; LESSARD, J.** Liquid crystal molecules with an enyne rigid core. *Liquid Crystals.* 2005, Vols. 32, 10, pp. 1223-1231.

53. **IMRIE, C. T. e HENDERSON, P. A.** Liquid crystal dimers and oligomers. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*. 2002, Vol. 7.
54. **WESTPHAL, E.** Síntese e Caracterização de Novos Cristais Líquidos Discóticos Foto-isomerizáveis. *Dissertação de Mestrado*. Florianópolis : UFSC, 2009.